PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES RHENIUMS MIT EIN- UND ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Mohammed Sadek Trad

aus EL KEF/TUNESIEN

1979

PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PHOSPHINATO-KOMPLEXEN DES RHENIUMS MIT EIN- UND ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Mohammed Sadek Trad
aus EL KEF/TUNESIEN

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1979

Dekan:	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Lindner ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ekkehard Lindner, danke ich herzlich für sein stetes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit sowie für das Wohlwollen und die Unterstützung, die er mir dauernd entgegengebracht hat.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

I. Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato-O,O')-Komplexe von Rhenium(I) mit einzähnigen Liganden [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$] 4

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')ligandrhenium -Komplexe] 5

1.1. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 9

1.2. Kristall- und Molekülstruktur von Bis[tricarbonyl-(μ-dimethylphosphinato-O,O')tetrahydrofuranrhenium] 15

2. Oligomere Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')ligandrhenium-Komplexe 19

2.1. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 24

II. Das Verhalten von Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato)rhenium(I)-Komplexen gegenüber den zweizähnigen Liganden 1,2-Diaminethan und 2,2'-Bipyridin 32

1. Umsetzung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit 1,2-Diaminethan 33

2. Umsetzung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit 2,2'-Bipyridin 37

3. Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')-1,2-diaminethan-N-Rhenium(I)-diphenylphosphinat 39

4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren 43

Seite

EXPERIMENTELLER TEIL 52

I. Allgemeine Vorbemerkungen 52

a. Arbeitsmethodik 52

b. Darstellung der Ausgangsverbindungen 52

c. Bemerkungen zu den Analysen 53

d. Bemerkungen zu den Messungen 53

II. Darstellung der dimeren und oligomeren Solvens-Addukt-Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5; L = THF, Ether) 55

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')tetrahydrofuranrhenium(I)] 55

2. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')tetrahydrofuranrhenium(I) 55

3. Darstellung von Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')rhenium(I)] aus Bis[tricarbonyl(diethylether)-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)] 56

4. Oligomeres Tricarbonyl(diethylether)-μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I) 56

5. Darstellung von Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')rhenium(I) aus oligomerem Tricarbonyl(diethylether)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I) 57

III. Darstellung der dimeren und oligomeren Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ ($R = CH_3$, C_6H_5) 57

a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_{11})_3$] durch Addition von L an $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ 57

Seite

b) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = py, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$] aus $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und L 58

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')pyridinrhenium(I)] 58

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und py 58

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und py 58

2. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')pyridinrhenium(I) 59

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und py 59

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und py 59

3. Bis[ammin(tricarbonyl)μ-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)] 59

4. Oligomeres Ammin(tricarbonyl)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I) 60

5. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')triphenylphosphanrhenium(I)] 60

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und $P(C_6H_5)_3$ 60

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und $P(C_6H_5)_3$ 60

6. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')triphenylphosphanrhenium(I) 61

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und $P(C_6H_5)_3$ 61

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $P(C_6H_5)_3$ 61

7. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')triphenylarsanrhenium(I)] 61

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und $As(C_6H_5)_3$ 61

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und $As(C_6H_5)_3$ 61

Seite

8. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')triphenylarsanrhenium(I) 62

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und $As(C_6H_5)_3$ 62

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $As(C_6H_5)_3$ 62

9. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')tricyclohexylphosphanrhenium(I)] 62

10. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')tricyclohexylphosphanrhenium(I) 63

IV. Darstellung der ionogenen Komplexe $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2OR_2]$ ($R = C_6H_5$, CH_3) 63

1. Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')-1,2-diaminethan-N-rhenium(I)-diphenylphosphinat 63

2. Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')-1,2-diaminethan-N-rhenium(I)-dimethylphosphinat 64

V. Darstellung der oligomeren und dimeren Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ ($R = C_6H_5$, $n > 2$; $R = CH_3$, $n = 2$) 64

1. Oligomeres Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I) 64

2. Bis[tricarbonyl(1,2-diaminethan-N)-μ-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)] 65

VI. Darstellung der monomeren Komplexe $[R_2O(O)ORe(CO)_3bpy]$ ($R = C_6H_5$, CH_3) 65

1. 2,2'-Bipyridin(tricarbonyl)diphenylphosphinato-O-rhenium(I) 65

Seite

2. 2,2'-Bipyridin(tricarbonyl)dimethyl-phosphinato-O-rhenium(I) 66

LITERATUR 67

ZUSAMMENFASSUNG 73

EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren sind wiederholt die komplexchemischen Eigenschaften von Hetero-Drei-Zentren-Systemen untersucht worden, da sie gewisse Ähnlichkeiten mit der Allyl-Gruppe aufweisen. Zwar bevorzugen Allyl-Komplexe den π-Bindungstyp[1], während Pseudo-Allyl-Systeme Chelat-Komplexe ausbilden, doch sind die physikalischen Eigenschaften beider Spezies - als Beispiel sei die hier im allgemeinen feststellbare leichte Sublimierbarkeit angeführt - teilweise recht ähnlich.

Schon vor einiger Zeit wurde über die Synthese von Dithiocarboxylato-Komplexen des Mangans und Rheniums berichtet, die durch Spaltung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung der betreffenden Organomangan- bzw. -rheniumpentacarbonyl-Verbindungen mit CS_2 entstehen[2]. Sie enthalten als Pseudo-Allyl-System den (R)-CS_2-Rest und fallen stets in monomerer Form entsprechend $RCS_2M(CO)_4$ (M = Mn, Re) an[3-6], wobei eine Dimerisierung nicht gelang. Auch die homologen Carboxylato-Komplexe des Rheniums wurden beschrieben[7], welche sich jedoch grundsätzlich anders verhalten als ihre Dithioanalogen. Man erhält sie immer als Dimere der Zusammensetzung $RCO_2Re(CO)_3{}_2$[7], welche unter CO-Druck reversibel in die monomeren, thermisch labilen Verbindungen $RCO_2Re(CO)_5$ mit einzähnig gebundenem Liganden übergehen. Tetracarbonyl-Stufen, in denen der RCO_2^--Ligand zweizähnig fungiert, sind nicht nachweisbar. Zweizähnig verknüpfte Carboxylato-Komplexe sind jedoch von triphenylphosphansubstituierten Rhenium-

und Mangancarbonyl-Verbindungen[8,9] bekannt.

Dithiophosphinato-Komplexe[10,11] fallen ebenfalls monomer an, sind jedoch thermisch im Hochvakuum reversibel in die Dimeren $[R_2PS_2M(CO)_3]_2$ [12] (M = Mn, Re) überführbar. Analogien zwischen Dithiocarboxylato- und Dithiophosphinato-Komplexen sind ebenso vorhanden wie für Carboxylato- und Phosphinato-Derivate von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen[13].

Die Zwischenglieder mit nur einem Schwefelatom nehmen eine Mittelstellung ein. Während Thiocarboxylato-Komplexe eingehend von W. HIEBER und Mitarbeitern[5,14] beschrieben worden sind, wurden Thiophosphinato-Komplexe von LINDNER et al.[15-17] untersucht. Die labilen Tetracarbonyl(thiophosphinato)-Komplexe von Mangan und Rhenium stabilisieren sich, indem sie in die dimeren Spezies $[R_2POSRe(CO)_3]_2$ mit wahrscheinlich dreifach verbrückendem Sauerstoff übergehen[16].

LINDNER und OETJEN[13] konnten nun zeigen, daß der Phosphinat-Ligand keine monomeren Chelat-Komplexe des Typs $R_2PO_2Re(CO)_4$ zu bilden vermag. Diese Tendenz hat sich bereits beim Übergang von den stabilen $R_2PS_2Re(CO)_4$- zu den labilen $R_2POSRe(CO)_4$-Verbindungen angedeutet. Der Phosphinat-Ligand kann nur dimere oder polymere Komplexe bilden, wobei dieser eine Brückenfunktion einnimmt, wie am Beispiel von $[\mu\text{-}C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ durch eine Kristallstrukturbestimmung bewiesen werden konnte[13]. Durch Einführung eines

zweizähnigen Liganden, wie diphos gelang es LINDNER und OETJEN[18] erstmalig auch einzähnig verknüpfte Phosphinato-O-Komplexe des Typs $(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3$diphos zu isolieren.

Schwierigkeiten bezüglich einer Strukturaussage bereiteten jedoch die mit ein- oder zweizähnigen Liganden substituierten Phosphinato-Komplexe, da zwischen einem dimeren oder polymeren Aufbau bislang nicht unterschieden werden konnte[19].

In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb die Untersuchungen über das Verhalten von Phosphinato-Komplexen gegenüber ein- und zweizähnigen Liganden unter anderen Gesichtspunkten erneut aufgenommen. Ziel der Arbeiten war es, eine größere Anzahl von entsprechend substituierten Phosphinato-Komplexen darzustellen, um sie ausführlich massen- und IR-spektroskopisch und, soweit möglich, durch Kristallstrukturbestimmungen zu charakterisieren.

ALLGEMEINER TEIL

I. Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato-O,O')-Komplexe von Rhenium(I) mit einzähnigen Liganden [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$]

H.-H. OETJEN[19] hat sich in seiner Dissertation ausführlich mit Tricarbonyl(diorganylphosphinato)-Komplexen von Rhenium(I) beschäftigt, welche zusätzlich einzähnige Liganden L an das Rhenium gebunden enthalten. Sie wurden auf verschiedene Weise dargestellt und dienten zum Teil als Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Phosphinato-Komplexe. Infolge ihrer geringen Löslichkeit und Flüchtigkeit wurden keine Molmassebestimmungen durchgeführt. Aus dem gleichen Grunde ließen sich auch keine Einkristalle gewinnen, um über eine Röntgenstrukturanalyse einen Einblick in den Aufbau dieser Verbindungen zu erhalten.

Um weitergehende Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen zu bekommen, wurde eine ganze Reihe bisher noch unbekannter aber auch schon bekannter Phosphinato-Komplexe des Rheniums mit einzähnigen Liganden hergestellt und systematisch im Hinblick auf ihre Zusammensetzung und ihren Aufbau untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß zwischen Dimethylphosphinato- und Diphenylphosphinato-Komplexen in der Molekülgröße ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Erstere sind dimer, letztere mit hoher Wahrscheinlichkeit oligomer.

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')ligand-rhenium]-Komplexe

Diese Verbindungsklasse ist entweder aus dem "liganden-freien" Phosphinato-Komplex $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ oder dem THF-Addukt $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ zugänglich, welches man photochemisch durch oxidative Decarbonylierung von $Re_2(CO)_{10}$ mit stöchiometrischen Mengen Dimethylphosphinsäure bei Raumtemperatur erhält[13]. Die Synthese des THF-Adduktes wurde in einigen Details verbessert. Frisch hergestellt löst es sich gut in siedendem THF, aus dem es sich beim Abkühlen kristallin abscheidet, so daß eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt werden konnte. Beim Entfernen des Solvens wird die Verbindung amorph. Im Hochvakuum verliert sie schon bei 90°C innerhalb von zehn Stunden quantitativ THF und geht dabei in das vermutlich dimere Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')rhenium] mit zwei- und dreifach verbrückendem Sauerstoff über[13]. Bestrahlt man $Re_2(CO)_{10}$ und $(CH_3)_2PO_2H$ in analoger Weise in Diethylether, so entsteht sofort $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$, wahrscheinlich über ein instabiles Ether-Addukt:

$$Re_2(CO)_{10} + 2\ (CH_3)_2PO_2H \xrightarrow[(C_2H_5)_2O]{h\cdot\nu} H_2 + 4\ CO + [\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3(C_2H_5)_2O]_2 \quad (1)$$

$$[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3(C_2H_5)_2O]_2 \xrightarrow{-2(C_2H_5)_2O} [\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2 \quad (1)$$

Läßt man auf $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 oder Diethylether die einzähnigen Liganden L = py, $P(C_6H_5)_3$ [19] und $As(C_6H_5)_3$ einwirken, so bilden sich gemäß

$$[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2 + 2\ L \xrightarrow[CH_2Cl_2 \text{ oder } (C_2H_5)_2O]{20^oC} [\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2 + 2\ THF \quad (2)$$

in guter Ausbeute die dimeren Komplexe $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$. Die gleichen Verbindungen entstehen auch aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und den oben erwähnten Liganden. Nur auf diesem Wege sind die Komplexe mit L = NH_3 (in fl. Ammoniak bei -35°C) und $P(C_6H_{11})_3$ zugänglich:

$$[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2 + 2\ L \longrightarrow [\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2 \quad (3)$$

$$L = py,\ NH_3,\ P(C_6H_5)_3,\ As(C_6H_5)_3,\ P(C_5H_{11})_3$$

Bei der Umsetzung des THF-Adduktes mit flüssigem NH_3 unter energischeren Bedingungen (25°C im Einschlußrohr) erhielt H.-H. OETJEN[19] die ionogene Verbindung $[(OC)_3Re(NH_3)_3]$-$[(CH_3)_2PO_2]$. Die farblosen dimeren Verbindungen $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ sind amorph und lösen sich auch in polaren Solventien nur wenig. In stark polaren Medien erfolgt Ligandenaustausch[13]. Thermisch und gegenüber Luftsauerstoff sind sie relativ stabil. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen zwischen 210°C und 240°C.

Wegen ihrer geringen Flüchtigkeit konnten nur einige Verbindungen massenspektroskopisch untersucht werden (vgl. Tabelle 1). Bei den erforderlichen hohen Temperaturen der

Tabelle 1. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ (L = py, NH_3). Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronen-Energie 70 eV. (I = relative Intensität bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %)

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3py]_2$}
881/883/885	14,3	$[M - H]^+$
853/855/857	11,2	$[M - H - CO]^+$
797/799/801	6,3	$[M - H - 3\ CO]^+$
769/771/773	26,4	$[M - H - 4\ CO]^+$
741/743/745	9,1	$[M - H - 5\ CO]^+$
713/715/717	24,1	$[M - H - 6\ CO]^+$
634/636/638	6,9	$[M - H - 6\ CO - py]^+$
555/557/559	16,0	$[M - H - 6\ CO - 2\ py]^+$
440/442	100,0	$[1/2\ M - H]^+$
412/414	28,1	$[1/2\ M - H - CO]^+$
384/386	6,8	$[1/2\ M - H - 2\ CO]^+$
356/358	36,2	$[1/2\ M - H - 3\ CO]^+$
277/279	4,6	$[1/2\ M - H - 3\ CO - py]^+$

Fortsetzung von Tabelle 1

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$}
741/743/745	2,9	$[M - NH_3]^+$
724/726/728	2,7	$[M - 2\ NH_3]^+$
696/698/700	1,1	$[M - 2\ NH_3 - CO]^+$
668/670/672	6,8	$[M - 2\ NH_3 - 2\ CO]^+$
640/642/644	3,9	$[M - 2\ NH_3 - 3\ CO]^+$
612/614/616	5,3	$[M - 2\ NH_3 - 4\ CO]^+$
584/586/588	6,3	$[M - 2\ NH_3 - 5\ CO]^+$
556/558/560	8,8	$[M - 2\ NH_3 - 6\ CO]^+$
362/364	37,2	$[1/2\ M - NH_3]^+$
334/336	48,0	$[1/2\ M - NH_3 - CO]^+$
306/308	100,0	$[1/2\ M - NH_3 - 2\ CO]^+$
278/280	63,7	$[1/2\ M - NH_3 - 3\ CO]^+$

Ionenquelle (170°C bis 200°C) tritt außerdem bereits eine teilweise Zersetzung meist unter Verlust des einzähnigen Liganden L ein.

Nur die Pyridin-Verbindung $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3py]_2$ macht eine Ausnahme. Hier findet man jeweils den um die Masse eines Protons verminderten dimeren bzw. monomeren Molekülpeak als Triplett bzw. Dublett infolge der möglichen Isotopenkombinationen $^{187}Re/^{185}Re$. Von hier ausgehend erfolgt in beiden Fällen erwartungsgemäß eine sukzessive CO[20]- und Pyridin-Abspaltung.

Der höchste Peak im Massenspektrum der NH_3-Verbindung $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$ entspricht der um ein NH_3-Molekül verminderten (dimeren) Molekülmasse. Es schließt sich unmittelbar die Abspaltung auch des zweiten NH_3-Liganden an. Im Gegensatz zur Pyridin-Verbindung tritt erst jetzt die schrittweise CO-Entbindung ein. Die monomere Molekülmasse, ohne NH_3-Ligand, ist als Dublett gut zu beobachten. Von da aus erfolgt eine schrittweise CO-Eliminierung.

Das Felddesorptionsspektrum (6 KV) von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3As(C_5H_5)_3]$ zeigt zwar keinen Molekülpeak, aber ein Triplett für das "ligandenfreie" dimere Fragment $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ bei m/e = 724/726/728.

Die Tatsache, daß in allen Spektren als weitestgehende Isotopenkombination nur Tripletts auftreten, spricht für eine dimere Zusammensetzung der Komplexe. Dies steht in Übereinstimmung mit dem durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelten dimeren Charakter des analogen THF-Adduktes $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2 \cdot 2\ THF$.

Infolge der geringen Löslichkeit der Verbindungen konnte nur von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$ ein $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-PFT-NMR-Spektrum (in $CHCl_3$; ext. Standard 85proz. H_3PO_4) aufgenommen werden. Die Lage des ^{31}P-Signals bei δ = 55,5 ppm spricht gemäß früheren Ergebnissen[13,19] für eine zweizähnige Verbrückung des Phosphinatliganden.

1.1. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Von den dimeren Dimethylphosphinatorhenium-Komplexen des Typs $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$] wurden die IR- und Raman-Spektren zwischen 4000 und 100 cm^{-1} bzw. 4000 und 150 cm^{-1} aufgenommen. Im 5μ-Bereich beobachtet man bis zu fünf Banden, welche terminalen CO-Valenzschwingungen entsprechen. Anzahl, Lage und Frequenzdifferenz lassen zweifelsfrei auf cis-ständige $Re(CO)_3$-Anordnungen schließen. Mit Ausnahme von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2)CO)_3L]_2$ (L = THF, py) ist die Zahl der IR-Absorptionen in Lösung infolge der hier vorliegenden höheren Molekülsymmetrie geringer (vgl. Tabelle 2).

In den Spektren von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ (L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_{11})_3$) werden die antisymmetrischen und symmetrischen PO_2-Valenzschwingungen, welche gegenüber denjenigen von $(CH_3)_2PO_2Na$ zum Teil erheblich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, leicht gefunden, da hier keine we-

sentlichen Ligandenschwingungen erscheinen. In der THF-Verbindung ist $\nu_{as}(PO_2)$ nur um ca. 20 cm^{-1} langwellig verschoben. Dies spricht für einen signifikanten P-O-π-Bindungsanteil in Übereinstimmung mit einem röntgenographisch gefundenen recht kurzen P-O-Abstand. Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung von ν_{as}- und $\nu_s(PO)_2$ dagegen in den Spektren von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ [L = $P(C_6H_5)_3$], da sie im Gebiet zahlreicher in-plane C-H-Deformationsschwingungen und der substituentenabhängigen Schwingungen $\nu_1[P(C_6H_5)_3]$ bzw. $\nu_1[As(C_6H_5)_3]$ liegen. Im Falle von L = $P(C_6H_5)_3$ und $As(C_6H_5)_3$ beobachtet man für $\nu_{as}(PO)_2$ und β(C-H)(c) nur eine Bande, für L = $As(C_6H_5)_3$ fallen β(C-H)(d) und $\nu_s(PO_2)$ zusammen.

Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ sprechen eindeutig dafür, daß in allen Komplexen die $(CH_3)_2PO_2^-$-Liganden über beide Sauerstoffatome (verbrückend) an die Koordinationszentren geknüpft sind.

Für δ(ReCO) findet man in den IR-Spektren bis zu vier Absorptionen, in den Raman-Spektren dagegen nur zwei Banden. Bei $[\mu\text{-}(CH_3)PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$ ist die Absorption bei 510 cm^{-1} auf Grund ihrer auffallend hohen Intensität auch auf $\nu(ReO_2)$ zurückzuführen. Im Spektrum von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$ gehört die IR- und Raman-Bande bei 517 bzw. 519 cm^{-1} zu δ(ReCO) und einer substituentenabhängigen Schwingung des Triphenylphosphan-Liganden: Zwischen 500 und 400 cm^{-1} treten z.T. recht intensive Banden auf, welche ReO_2-Valenz-

Tabelle 2. Einige charakteristische Grundschwingungen in den IR- (4000-600 cm^{-1} in KBr, 600-150 cm^{-1} in Polyethylen) und Raman-Spektren (Festkörper) der Komplexe $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3L]_2$ (L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$)

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3py]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2020 st	2019 m	2020 st	2015 sm	2015 st	2019 m	ν(C-O)
1904 sch	1980 m-st	1925 st				
1896 sch		1905 st	1898 m		1897 sch	
1886 sst	1872 st	1880 sch	1878 s	1880 sst	1882 st	
		1870 sst	1862 m			
2020 st[a]		2020 m[c]		2035 m[d]		
1925 m		1925 m-st		1901 sst		
1901 sst		1915 m-st				
1889 sch		1980 sch				
1870 sch		1875 sst				
2021 st[b]						
1900 sst						
1154 st	1155 sss	1139 st	1135 sss	1125 st	1121 ss	$\nu_{as}(PO_2)$
1056 m-st	1063 m	1051 st	1054 ss	1045 m-st	1061 m	$\nu_s(PO_2)$

Fortsetzung von Tabelle 2.

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3Py]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_2$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
535 m		538 m		534 m		δ(Re(CO)
526 s-m	528 st	526 sch	528 st			
515 s-m	514 m	518 s		510 m		
505 s-m		505 sch	507 s			
492 m[e)]		496 m	494 st			$\nu(ReO_2)$
		486 m				
		448 m[e)]	458 sch[e)]	441 m[e,f)]		
		432 s		436 sch[e,f)]		
				427 m[e,f)]		
		162 s				ν(Re-L)

Fortsetzung von Tabelle 2.

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_{11})_3]_2$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2017 st	2017 m	2018 st	2018 m	2015 st-sst	2012 m	ν(C-O)
1917 sst		1918 st		1908 st-sst	1907 m	
1908 sch	1906 st	1910 sch	1906 st	1895 st	1894 m	
1883 sch	1882 m	1886 sch	1887 m-st	1880 sch	1887 m	
1875 sst	1871 m	1880 sst	1876 m	1868 sst	1876 m-st	
2017 st[a)]		2018 st[a)]		2016 st[a)]		
1915 sst		1915 sst		1906 st-sst		
1885 st-sst		1890 st		1875 sst		
1195 s	1193 s	1190 s	1191 s			β(C-H)(a)
				1143 st	1139 sss	$\nu_{as}(PO_2)$
1151 st-sst	1160 s	1146 st-sst	1160 s			β(C-H)(c)
1101 s-m	1107 sch					$\nu_1[P(C_6H_5)_3]$(q)
1098 sch	1099 m					
		1082 s-m	1086 s			$\nu_1[As(C_6H_5)_3]$(q)

Fortsetzung von Tabelle 2.

$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_2$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_{11})_3]_2$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1075 sch	1073 sss					
1054 st	1058 s-m	1050 st	1057 s			β(C-H)(d)
1030 sch	1028 m-st	1027 s-m	1028 m	1043 st	1050 m-st	$\nu_s(PO_2)$
1006 ss	1000 sst	1000 s	1003 sst			β(C-H)(b)
						Ring (p)
529 m[g]	534 st	535 s-m	529 sch	530 m	530 st	δ(ReCO)
517 s-m[g]	519 m-st[g]	522 m	520 st	525 sch		
505 s				519 sch	514 sch	
				508 s		
495 sch	492 sch	490 s-m[e]	496 s[e]	490 m		
488 s[e]		475 m-st[g]	470 st[g]			$\nu(ReO_2)$
457 s	460 st	466 m[g]				
431 s-m[h]		434 m[e]				
				436 m	443 st	

a) in $CHCl_3$; b) in CCl_4; c) in Pyridin; d) in Methanol; e) + Def. $(CH_3)_2PO_2^-$; f) + ν(Re-N); g) + x-sens.(y); h) + x-sens.(t).

schwingungen entsprechen. Häufig erscheinen aber in der gleichen Gegend zusätzliche Deformationsschwingungen des $(CH_3)_2PO_2^-$-Liganden und im Falle der NH_3-Verbindung auch ν(ReN).

In den Spektren der Verbindungen mit den Triphenylphosphan- und -arsan-Liganden beobachtet man weitere Maxima für verschiedene substituentenabhängige Schwingungen der P- und As-Liganden. Für die genaue Zuordnung der in-plane C-H-Deformations- und substituentenabhängigen Schwingungen von $P(C_6H_5)_3$ und $As(C_6H_5)_3$ dienten die bekannten Schwingungsspektren von monohalogenierten Benzolderivaten[21], insbesondere Chlor- und Brombenzol, und von Phosphor-Phenylverbindungen[22] (vergleichbare Massen von Chlor und Phosphor bzw. Brom und Arsen). Im FIR-Spektrum des Pyridin-Komplexes $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO_3)py]_2$ läßt sich ν(ReN) schließlich bei 162 cm^{-1} festlegen.

1.2. Kristall- und Molekülstruktur von Bis[tricarbonyl-(μ-dimethylphosphinato-O,O')tetrahydrofuranrhenium]

Nachdem die IR- und Raman-Spektren nur einen Einblick in die Bindungs- nicht aber in die Strukturverhältnisse gestatten, wurde von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt[23,24]. Aus THF kristallisiert die Verbindung mit zwei Molekülen Kristallsolvens. Im trockenen Zu-

stand im Vakuum, an der Luft oder unter Stickstoff zerfallen die Kristalle sofort, wobei die Verbindung in den amorphen Zustand übergeht. Deshalb mußte der zu untersuchende Einkristall mit etwas Mutterlauge in eine Kapillare vorsichtig eingeschmolzen werden.

Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit den Gitterkonstanten a = 1434(2), b = 1043(1), c = 1208(1) pm und $\beta = 93,7(1)^{\circ}$. Aus Abbildung 1 geht hervor, daß die Verbindung aus zentrosymmetrischen Achtringen der kristallographischen Symmetrie 2/m (C_{2h}) besteht, entsprechend einer Zusammensetzung aus zwei $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF$-Einheiten, die aus vier Sauerstoff-, zwei Phosphor- und zwei Rheniumatomen aufgebaut sind. Die Struktur ist derjenigen von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ [13], welche ebenfalls ein Symmetriezentrum enthält, ähnlich.

Tabelle 3. Einige Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) im Achtring von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2(CO)_3THF]_2 \cdot 2\ THF$. Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben

Bindung	Länge [pm]	Winkel	[Grad]
Re(A)-O(3A)	213(2)	O(3A)-Re(A)-O(3B)	84,8(10)
P(A)-O(3A)	143(2)	O(3A)-P(A)-O-(3C)	116,3(16)
		Re(A)-O(3A)-P(A)	135,8(12)

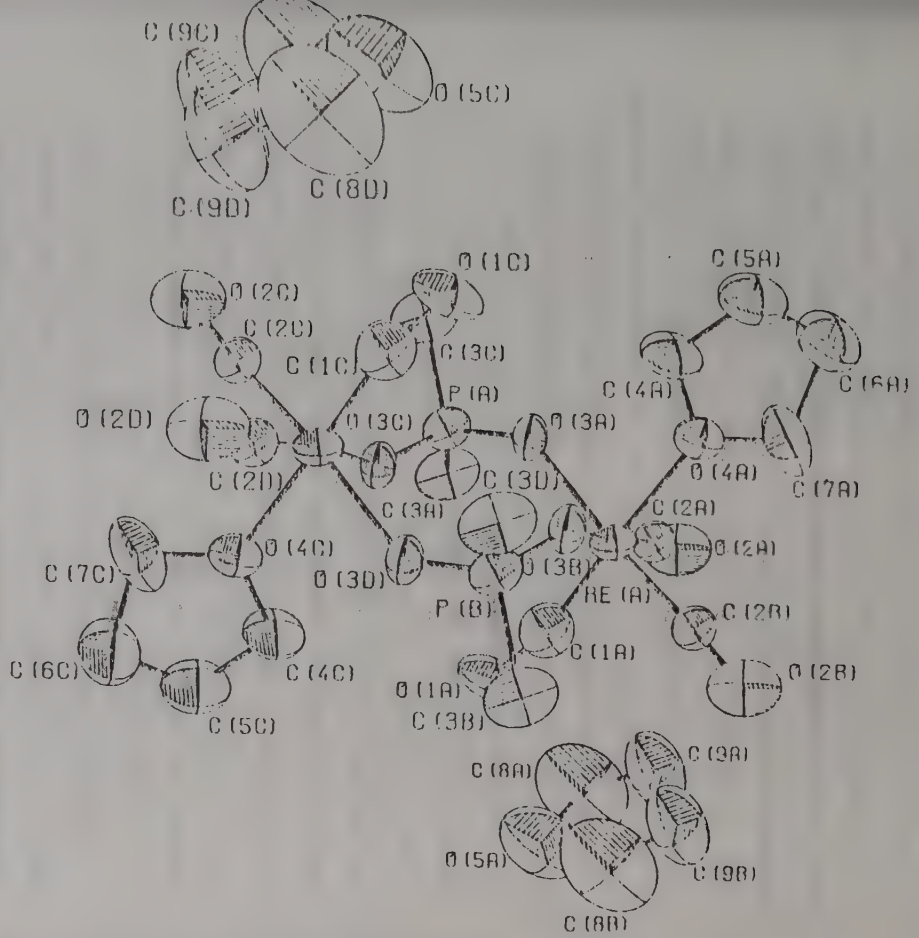

Abb. 1: ORTEP-Bild eines Moleküls $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2 \cdot 2$ THF. Die Blickrichtung ist von der b-Achse aus um 30^{o} in der bc-Ebene gedreht. Die thermischen Schwingungslipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Rhenium-Sauerstoff-Abstände innerhalb des Ringes sind etwas kleiner als in $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ und $[(OC)_4ReP(CH_3)_2O]_2$ [25]. Mit durchschnittlich 188 pm findet man die Re-C-Bindungen gegenüber Dekacarbonyldirhenium[26] merklich verkürzt, da jeweils in trans-Stellung zu einer Carbonylgruppe ein nicht zur Rückbindung befähigter Sauerstoff steht. Dagegen liegen die C-O-Bindungen mit ca. 116 pm im üblichen Bereich[13,25-29]. Während sich die P-C-Abstände mit 181 pm nur wenig unter der Summe der Kovalenzradien[30] befinden[31-35], zeigen die P-O-Bindungen (vgl. Tabelle 3) im Vergleich zu $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ (150 pm)[13] einen erheblichen π-Bindungsanteil[36-41].

Der Abstand Re(A)-O(4A) des über den Sauerstoff an das Rhenium gebundenen ebenen THF-Ringes beträgt ca. 216 pm. Beide darüber hinaus vorhandene Solvens-THF-Moleküle befinden sich räumlich über den cis-ständigen $Re(CO)_3$-Gruppen, liegen mit der Eigensymmetrie C_3 senkrecht zur Spiegelebene und besitzen eine "envelope"-Konformation.
Die Ringspannung und der signifikante P-O-Doppelbindungsanteil bewirken eine Aufweitung der P-O-Re- und O-P-O-Winkel, woraus zwanglos eine Verengung der C-P-C-Winkel auf 105° folgt. Die O-Re-O-Winkel innerhalb des Ringes und zum THF-Liganden liegen deutlich unter 90° [vgl. Tabelle 3, O(4A)-Re(A)-O(3A) = $82,4(8)^\circ$]. Bei letzterem ist dies auf einen Packungseffekt zurückzuführen, da sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den trans-ständigen THF-Liganden je eine raumfüllende fac-$Re(CO)_3$ Gruppierung des nächsten Moleküls befindet.

2. Oligomere Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-ligandrhenium-Komplex

Diphenylphosphinato-Rhenium-Komplexe mit zusätzlichen einzähnigen Liganden sind auf drei verschiedene Synthesewegen zugänglich:

a) durch CO-Substitution aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ bei Raumtemperatur[19)]

b) in dem bereits bekannten, amorph anfallenden, schwerlöslichen THF-Addukt $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$, welches man photochemisch aus überschüssigem Dekacarbonyldirhenium und Diphenylphosphinsäure erhält[13)], kann THF durch andere einzähnige Liganden wie Pyridin, Triphenylphosphan oder Triphenylarsan schon bei Raumtemperatur verdrängt werden, wenn man die Reaktionspartner in Chloroform oder Ether suspendiert bzw. löst:

$$[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n + n\ L \xrightarrow[-\ n\ THF]{20^\circ} [\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n \qquad (4)$$

L = py, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$

Analog zu $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ gelingt auch hier der Austausch von THF gegen NH_3 und $P(C_6H_{11})_3$ nicht ohne Zerstörung des Komplexes.

c) Eleganter ist die Addition von einzähnigen Liganden an den Komplex $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ in Chloroform oder Ether, der sich für alle diesbezüglichen Reaktionen ohne Einschränkung eignet:

$$[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n + n\ L \longrightarrow [\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n \qquad (5)$$

$L = py,\ NH_3,\ P(C_6H_5)_3,\ As(C_6H_5)_3,\ P(C_6H_{11})_3$

Während Pyridin, Triphenylphosphan und Triphenylarsan in den genannten Solventien von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ bereits nach 3 Stunden quantitativ aufgenommen werden, erfordert die Anlagerung von $P(C_6H_{11})_3$ mehr als 12 Stunden bei 40°C. Die Reaktion mit Ammoniak, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, muß, um weitergehende Reaktionen zu vermeiden[19], unter milden Bedingungen bei -35°C innerhalb von 24 Stunden durchgeführt werden.

Bestrahlt man Dekacarbonyldirhenium und Diphenylphosphinsäure in Ether, so läßt sich im Gegensatz zur entsprechenden Rekation mit der Dimethylphosphinsäure das farblose amorphe Etheraddukt $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(C_2H_5)_2O]_n$ isolieren. Dieses ist nur in Etheratmosphäre einigermaßen stabil. Schon unter Stickstoff, schneller im Hochvakuum, wird der an das Rhenium koordinierte Ether unter Bildung von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ quantitativ eliminiert.

$$[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(C_2H_5)_2O]_n \xrightarrow{-\ (C_2H_5)_2O} [\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n \qquad (6)$$

Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum (fest/KBr) drei CO-Absorptionsbanden bei 2030 st, 1907 sst und 1890 cm^{-1} sch. Lage und Frequenzdifferenz von $\nu_{as}(PO_2)$ {1060 m [+ β (C-H)(c)]}

und $\nu_s(PO_2)$ (1055 cm^{-1} s-m) sprechen für eine Phosphinato-O,O'-Verknüpfung.

Die nach Gl. (4) und (5) dargestellten farblosen und amorphen Phosphinato-Komplexe des Rheniums mit einzähnigen Liganden sind selbst in polaren Solventien noch weniger löslich als die Dimethylphosphinato-Analogen. Thermisch sind sie sehr stabil und zersetzen sich ohne zu schmelzen zwischen 220 und 250°C.

Wegen der geringen Flüchtigkeit liefern die Massenspektren dieser Komplexe nur Fragmente, welche auf Pyrolyse zurückzuführen sind. Molekülpeaks, die auf intakte monomere, dimere oder oligomere Einheiten hinweisen, wurden nicht gefunden. Da das verwendete Massenspektrometer nur Moleküle bis zur Masse 2000 erfaßt, waren tetramere Molekülfragmente grundsätzlich nicht zu erwarten. Massenspektrometrisch untersucht wurden insbesondere die Verbindungen $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ mit L = NH_3, $P(C_6H_5)_3$ und $As(C_6H_5)_3$ (vgl. Tabelle 4).

Im Spektrum von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_n$ entspricht der Quartett-Peak mit der höchsten Masse dem trimeren NH_3-freien Bruchstück $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_3^+$, welches ebenso wie ein um die Masse von NH_3 vermindertes monomeres Molekülfragment in der üblichen Weise[20] CO eliminiert.

Bei $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ erfolgt die Fragmentierung ausgehend von trimeren und monomeren Spezies unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und der Phenylgruppen des Phosphinat-Liganden. Der höchste Peak erscheint mit geringer

Intensität als Quartett und entspricht dem Bruchstück $[(M/n - 2\ C_6H_5)_3 - 7\ CO]^+$. Das Massenspektrum von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_n$ zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit demjenigen des NH_3-Komplexes. Als Quartett mit höchster Masse beobachtet man ein trimeres Bruchstück ohne Arsanliganden, welches CO abgibt. Sehr intensiv sind die Peaks von Bruchstücken dimerer Einheiten, welche einen Arsanliganden und schrittweise CO abgeben. Schließlich beobachtet man auch ein monomeres Fragment entsprechend der Zusammensetzung $[M/n - 3\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$.

Tabelle 4. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von $[\mu\text{-}C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$]. Temperatur der Ionenquelle 200°C, Elektronenenergie 70 eV (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %)

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_n$}
1458/1460/1462/1464	35,5	$[(M/n - NH_3)_3]^+$
1430/1432/1434/1436	8,4	$[(M/n - NH_3)_3 - CO]^+$
1374/1376/1378/1380	3,7	$[(M/n - NH_3)_3 - 3\ CO]^+$
1318/1320/1322/1324	69,1	$[(M/n - NH_3)_3 - 5\ CO]^+$
1262/1264/1266/1268	6,5	$[(M/n - NH_3)_3 - 7\ CO]^+$

Fortsetzung von Tabelle 4.

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_n$}
1234/1236/1238/1240	2,8	$[(M/n - NH_3)_3 - 8\ CO]^+$
1206/1208/1210/1212	28,9	$[(M/n - NH_3)_3 - 9\ CO]^+$
486/488	100,0	$[M/n - NH_3]^+$
458/460	18,6	$[M/n - NH_3 - CO]^+$
430/432	19,6	$[M/n - NH_3 - 2\ CO]^+$
402/404	51,4	$[M/n - NH_3 - 3\ CO]^+$

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3O(C_6H_5)_3]_n$}
1586/1588/1590/1592	2,9	$[(M/n - 2\ C_6H_5)_3 - 7\ CO]^+$
1558/1560/1562/1564	2,3	$[(M/n - 2\ C_6H_5)_3 - 8\ CO]^+$
720/722	56,9	$[M/n - CO]^+$
664/666	100,0	$[M/n - 3\ CO]^+$
587/589	25,5	$[M/N - 3\ CO - C_6H_5]^+$
510/512	9,3	$[M/n - 3\ CO - 2(C_6H_5)]^+$

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_n$}
1458/1460/1462/1464	2,2	$[M/n - As(C_6H_5)_3]_3^+$
1318/1320/1322/1324	2,8	$\{[M/n - As(C_6H_5)_3]_3 - 5\ CO\}^+$
1250/1252/1254	100,0	$[(M/n)_2 - CO - As(C_6H_5)_3]^+$
1222/1224/1226	67,0	$[(M/n)_2 - 2\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$
1194/1196/1198	1,1	$[(M/n)_2 - 3\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_n$}
1166/1168/1170	1,3	$[(M/n)_2 - 4\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$
1138/1140/1142	3,4	$[(M/n)_2 - 5\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$
1110/1112/1114	7,9	$[(M/n)_2 - 6\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$
402/404	10,2	$[M/n - 3\ CO - As(C_6H_5)_3]^+$

Im Gegensatz zu den Massenspektren der Dimethylphosphinato-rhenium-Komplexe, in denen Tripletts als Peaks mit höchster Masse zu erkennen sind, treten im Falle der Diphenylphosphinato-Derivate entsprechend den möglichen Kombinationen der einzelnen Rheniumisotope auch Quartetts auf, die sich zweifelsohne auf trimere $(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3$-Einheiten zurückführen lassen. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, daß letztere oligomer oder sogar polymer aufgebaut sind (vgl. Abbildung 2).

Von den beiden Verbindungen $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ mit L = NH_3 und $As(C_6H_5)_3$ konnten trotz ihrer geringen Löslichkeit (in $CHCl_3$) $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-PFT-NMR-Spektren (ext. Standard 85proz. H_3PO_4) aufgenommen werden. Die Lage der ^{31}P-Signale bei δ = 34,5 bzw. 37,0 ppm spricht erwartungsgemäß für eine zweizähnige Verknüpfung des Phosphinat-Liganden[13,19]

2.1. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die zwischen 4000 und 100 cm^{-1} bzw. 4000 und 250 cm^{-1} aufgenommenen IR- und Raman-Spektren der Diphenylphosphinato-Komplexe des Typs $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und $P(C_6H_{11})_3$] unterscheiden sich schon im 5µ-Bereich recht deutlich von denjenigen der Methylhomologen (vgl. Tabelle 5). Diejenigen mit Pyridin und NH_3 zeigen je drei, die THF-Verbindung im IR-Spektrum drei,

im Raman Spektrum dagegen nur zwei ν(C-O). Die IR-Spektren von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und $P(C_6H_{11})_3$] weisen vier, für L = $P(C_6H_{11})_3$ fünf CO-Absorptionen auf. In den Raman-Spektren beobachtet man für L = $P(C_6H_5)_3$ und $P(C_6H_{11})_3$ je vier und für L = $As(C_6H_5)_3$ drei CO-Banden. Die geringere Zahl von CO-Banden gegenüber den Dimethylphosphinato-Verbindungen läßt sich vermutlich auf den oligomeren Charakter der Diphenylphosphinatorhenium-Komplexe zurückführen. Mit einer Ausnahme [L = $P(C_6H_{11})_3$] erscheinen in den IR-Spektren auch in Lösung nur drei CO-Absorptionen.

Das Auffinden von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ wird im Vergleich zu den Dimethylphosphinato-Komplexen durchweg erschwert, da alle Verbindungen den $(C_6H_5)_2PO_2^-$-Liganden enthalten, und damit in sämtlichen Spektren in-plane C-H-Deformations- und substituentenabhängige Schwingungen zu berücksichtigen sind. Auch hier dienten für eine genaue Zuordnung die Schwingungsspektren der monohalogenierten Benzolderivate[21]. Während $\nu_{as}(PO_2)$ gegenüber $(C_6H_5)_2PO_2Na$ [$\nu_{as}(PO_2)$ = 1193, $\nu_s(PO_2)$ = 1039 cm^{-1}; fest/KBr][42] um ca. 50-30 cm^{-1} langwellig verschoben ist, bleibt $\nu_s(PO_2)$ praktisch lagekonstant oder erscheint sogar um ca. 10 cm^{-1} kürzerwellig. Dieses Verhalten wurde schon bei analogen Dithiophosphinato-Komplexen festgestellt[10]. Häufig erscheint $\nu_{as}(PO_2)$ auch zusammen mit ß(C-H)(c).

In den Raman-Spektren der THF-, Pyridin- und Triphenylarsin-Komplexe beobachtet man $\nu_{as}(PO_2)$ infolge zu geringer Intensität nicht. Bei letzterem erhält man für $\nu_s(PO_2)$ und β(C-H)(b) nur eine unaufgelöste Bande bei 1028 cm^{-1}. Als Hilfe für die Zuordnung von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ dient vor allem die Tatsache, daß die antisymmetrische Schwingung im IR mit stärkerer Intensität erscheint als die symmetrische PO_2-Valenzschwingung, wogegen sich im Raman-Spektrum der Effekt genau umkehrt. Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ deuten auf eine intermolekulare Phosphinato-O,O'-Verknüpfung hin.

Besonders deutlich geben sich die Banden einiger Valenz- und Deformationsschwingungen des NH_3-Liganden in den Spektren der Verbindung $[\mu\text{-}(C_6H_5)PO_2Re(CO_3)NH_3]_n$ zu erkennen [IR(fest/KBr): $\nu_{as}(NH_3)$ = 3382 m, $\nu_s(NH_3)$ = 3290 s; $\delta_{as}(NH)_3$ = 1616 m, 1602 sch, $\delta_s(NH_3)$ = 1240 cm^{-1}, m. Raman (Festkörper): $\nu_{as}(NH_3)$ = 3384 ss, $\nu_s(NH_3)$ = 3284 m; $\delta_{as}(NH_3)$ = 1593 st, 1573 sch, $\delta_s(NH_3)$ = 1235 cm^{-1}, sss].

Die ReCO-Deformationsschwingungen findet man erwartungsgemäß im selben Bereich wie die der Dimethylphosphinato-Komplexe. Im Falle von $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$ sind die Banden zum Teil auch substituentenabhängigen Schwingungen des Triphenylphosphan-Liganden zuzuordnen (vgl. Tabelle 5).

Unterhalb 500 cm^{-1} lassen sich die Rhenium-Sauerstoff-Valenzschwingungen festlegen, welche häufig mit nur geringer Intensität auftreten.

Mit einiger Sicherheit können nur die IR-Absorptionen bei 402 bzw. 204 cm^{-1} den Rhenium-Liganden-Schwingungen ν(ReN) und ν(Re-P) in den Triphenylphospan-Verbindungen zugeordnet werden. Speziell die Lage der Metall-Phosphor-Schwingung war vor einiger Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen im Rahmen des Metall-Isotopie-Effektes[43].

Auf Grund der Massen-, ^{31}P-NMR- sowie IR- und Raman-Spektren kommt den Diphenylphosphinato-Komplexen vermutlich das in Abbildung 2 wiedergegebene Strukturmodell zu.

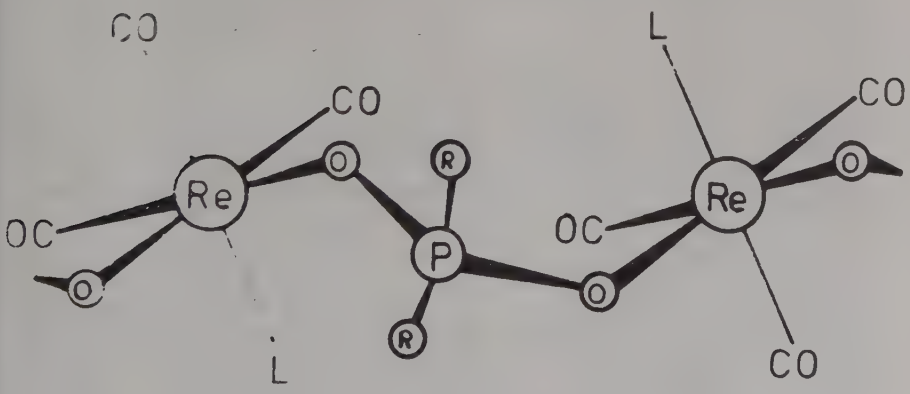

Abb. 2: Strukturmodell der Komplexe $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$]

Tabelle 5. Einige charakteristische Grundschwingungen in den IR- (4000-600 cm^{-1} in KBr, 600-150 cm^{-1} in Polyethylen) und Raman-Spektren (Festkörper) der Komplexe $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = THF, py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$]

$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3py]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2018 st	2017 s-m	2016 st	2015 s	2020 st-sst	2023 m-st	ν(C-O)
1896 sch	1893 st	1895 sst	1896 m	1890 sch	1898 sst	
1887 sst		1885 sst	1870 m	1883 sst	1879 st-sst	
		2016 st[a)]		2025 m[a)]		
		1903 st-sst		1908 st		
		1888 sst		1890 sst		
1185 sch	1187 s	1195 sch	1190 s	1185 sch	1184 s	β(C-H)(a)
1160 sch	1160 ss		1160 s			
1147 st		1145 st		1165 st	1161 s	β(C-H)(c)
						$\nu_{as}(PO_2)$
1135 st	1130 m	1133 st	1131 m	1133 st	1133 m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$ (q)
1075 s	1070 sss	1072 m	1071 m	1073 s	1070 sss	β(C-H)(d)

Fortsetzung von Tabelle 5.

$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3py]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3NH_3]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1039 m-st	1040 s-m	1041 m-st	1040 m	1044 m-st	1049 sch	$\nu_s(PO_2)$
1035 m		1020 m-st[b)]	1017 sst[b)]	1023 m-st	1024 s	β(C-H)(b)
1020 st	1020 s					
1002 m	1001 sst	1002 m	1002 sst	1001 m	999 sst	Ring (p)
536 m	532 st	534 sch	527 sch	534 m	531 st	δ(ReCO)
528 m		530 m	524 st	526 sch		
509 ss	508 st	507 s	510 m	513 sch		
502 s	499 m					
484 sch		496 S	497 st	498 sch		$\nu(ReO_2)$
456 ss	461 sch	459 s	463 sch	452 s		
432 s	431 st	443 s				
		427 ss	427 sch			
		233 ss ?		402 s		ν(Re-L)

Fortsetzung von Tabelle 5.

$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_{11})_3P]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
2026 st-sst	2019 s-m	2025 st	2020 m	2019 st	2018 m	ν(C-O)
1918 sst	1915 st	1917 sst	1913 m-st	1913 sch	1913 m-st	
1893 sst	1890 m	1896 sst		1910 st		
1888 sch	1878 sch	1889 sst	1888 m-st	1886 sst	1882 st	
				1872 sch	1870 m-st	
2028 sst[a]		2027 sst[a]		2018 st[a]		
1925 sst		1923 sst		1914 st		
1893 st-sst		1894 sst		1891 sst		
				1882 sst		
1190 sch	1189 sch	1193 s	1190 s-m			
	1184 s			1175 sch	1182 s	β(C-H)(a)
1145 st	1160 s	1139 m-st	1159 s-m			
	1140 sch				1162 sch	β(C-H)(c)
1130 st	1126 s-m	1125 m	1129 m	1153 st	1154 s	$\nu_{as}(PO_2)$
1101 s	1109 s-m			1130 st	1128 m	$\nu_1[P(C_6H_5)_2](q)$
	1099 m					$\nu_1[P(C_6H_5)_3](q)$

Fortsetzung von Tabelle 5.

$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3P(C_6H_5)_3]_n$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3As(C_6H_5)_3]_n$		$[(C_6H_5)_3PO_2Re(CO)_3P(C_6H_{11})_3P]_n$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
		1081 s				$\nu_1[As(C_6H_5)_3](q)$
			1089 s			
1076 s	1076 ss			1071 s	1077 ss	β(C-H)(d)
1037 m-st	1030 st	1040 s-m		1039 m	1041 sch	$\nu_s(PO_2)$
			1028 s-m			
1015 st	1016 sch	1018 m		1020 m	1030 m	β(C-H)(b)
				1018 m		
1000 m-st	1001 sst	1000 s-m	1003 sst	999 m	1003 sst	Ring (p)
		534 m	535 st			δ(ReCO)
530 s-m[c)]		530 sch	527 st	528 m	531 st	
522 m[c)]	525 m[c)]	519 m	516 sch	510 sch	516 m	
505 sch	507 s	505 sch		506 s	507 sch	
494 ss			493 s	489 s	495 s	$\nu(ReO_2)$
485 ss		455 s		451 s	462 m	
456 s	455 m	426 s		417 s		
443 ss						
204 ss		203 ss ?				ν(Re-L)

a) in $CHCl_3$; b) + py; c) + x-sens.(y)

II. Das Verhalten von Tricarbonyl(μ-diorganylphosphinato)-rhenium(I)-Komplexen gegenüber den zweizähnigen Liganden 1,2-Diaminethan und 2,2'-Bipyridin

Auf Grund einer Kristallstrukturbestimmung werden in $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ die beiden Rheniumatome über zwei zweizähnig verbrückende $(C_6H_5)_2PO_2^-$-Anionen zu einem nichtebenen zentrosymmetrischen Achtring verknüpft[13]. $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_4]_2$ besitzt wahrscheinlich den gleichen Aufbau[13]. Ersetzt man in beiden Verbindungen je eine CO-Gruppe durch einen einzähnigen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Liganden bzw. ein tertiäres Phosphan, so bleibt beim Dimethyl-Derivat die dimere Struktur erhalten, während die Diphenyl-Spezies Oligomere bilden, in denen die Koordinationszentren über $(C_6H_5)_2PO_2^-$-Reste miteinander verbunden sind.

In Fortsetzung früherer Arbeiten[10,11,15,16,50-52] wurde nun auch das Verhalten von Phosphinato-Komplexen gegenüber zweizähnigen Liganden untersucht. Ziel war die Beantwortung der Frage, ob bei der Addition von 1,2-Diaminethan (en) und 2,2'-Bipyridin (bpy) an die "ligandenfreien" Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ [13] eine Umorientierung in der Bindung von $R_2PO_2^-$-Gruppen an die Rheniumatome stattfindet. Prinzipiell zu erwarten sind monomere, dimere, oligomere oder ionogene Verbindungen mit einzähnigen[18] oder zweizähnig chelatbildenden bzw. verbrückenden[13] oder nichtkoordinierten[19] Phosphinat-Liganden. Im Gegensatz zu Dithio- und

Thiophosphinato- und den damit vergleichbaren Carboxylato-Komplexen[7,8,50,53] sind monomere Chelat-Komplexe mit $R_2PO_2^-$-Liganden bislang unbekannt.

1. Umsetzungen von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit 1,2-Diaminethan

Die Reaktion zwischen $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und dem zweizähnigen Liganden 1,2-Diaminethan ist stark temperaturabhängig. Arbeitet man im Einschlußrohr bei 110°C in etherischer Lösung, so entstehen gemäß

$$[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n + 2\,n\,en \longrightarrow n[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2] \quad (7)$$

in nahezu quantitativer Ausbeute die farblosen, kristallinen Komplexe $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$, die sich in Wasser und Methanol gut lösen und den entsprechenden ionogenen NH_3-Komplexen[19] $[(OC)_3Re(NH_3)_3][O_2PR_2]$ an die Seite zu stellen sind. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 258° ($R = C_6H_5$) bzw. 240°C ($R = CH_3$) und zeigen in Methanol die Leitfähigkeit eines 1:1-Elektrolyten. Schon nach einigen Tagen wird pro Rheniumatom ein en-Ligand unter Bildung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3en]_n$ abgespalten. Diese Verbindungen lassen sich jedoch besser durch Addition von en an die "ligandenfreien" Komplexe bei Raumtemperatur in Ether oder Chloroform darstellen:

$$[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n + n\ en \longrightarrow [\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3en]_n \qquad (8)$$

$R = C_6H_5$ $(n > 2)$

$R = CH_3$ $(n = 2)$

Die farblosen, amorphen Phenyl- und Methylverbindungen sind in allen gewöhnlichen Solventien schwer löslich und zersetzen sich ohne zu schmelzen oberhalb 236°C ($R = C_6H_5$) bzw. 225°C ($R = CH_3$).

Tabelle 6. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$ ($R = C_6H_5$, CH_3) Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV. (I = realtive Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %)

m/e ($R=C_6H_5$)	I (%)	Zuordnung $\{M=[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]\}$	m/e ($R=CH_3$)	I (%)
546/548	79,6	$[M - en]^+$	422/424	82,
518/520	71,0	$[M - en - CO]^+$	394/396	63,
490/492	89,2	$[M - en - 2\ CO]^+$	366/368	77,
462/464	100,0	$[M - en - 3\ CO]^+$	338/340	100,
460/462	100,0	$[M - en - 2\ CO - en/2]^+$	338/336	100,
432/434	19,8	$[M - en - 3\ CO - en/2]^+$	308/310	24,
418/420	5,6	$[M - en - 3\ CO - en/2 - CH_2]^+$		
402/404	8,3	$[M - 2\ en - 3\ CO]^+$	278/280	10,
		$[M - 2\ en - 3\ CO - CH_3]^+$	263/265	6,
		$[M - 2\ en - 3\ CO - 2\ CH_3]^+$	248/250	3,
		$[M - 2\ en - 3\ CO - 2\ CH_3 - Re]^+$	63	12,

Die Zusammensetzung der ionogenen Phenyl- und Methylverbindungen wird durch die Massenspektren (vgl. Tabelle 6) bewie-

sen, in denen die jeweils um die Masse eines en-Liganden verminderten Molekülpeaks erscheinen. Von hier aus erfolgt sukzessive CO-Eliminierung[20]. In einer weiteren Fragmentierungsreihe wird nach der Abspaltung des zweiten CO-Moleküls eine Hälfte des noch vorhandenen en-Liganden eliminiert.

Die ^{1}H-NMR-Spektren (in CD_3OD) der Ionenpaare $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$ sind durch die Signale der Methylenprotonen zwischen δ = 2,7 und 3,1 ppm (R = C_6H_5) bzw. δ = 2,6 und 2,9 ppm charakterisiert[47]. Infolge von Austauschphänomenen findet man für die NH_2-Protonen verbreitete Signale. Für R = CH_3 konnten diese bei δ = 4,1 und 5,1 ppm lokalisiert werden[48].

Die oligomere (R = C_6H_5) bzw. dimere (R = CH_3) Natur der en-Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ wird durch die Massenspektren belegt. Erstere zeigen als Peaks mit höchster Masse trimere, letztere dagegen nur dimere rheniumhaltige Fragmente. Infolge der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen erscheinen auch hier nur 1,2-diaminethan-freie Bruchstücke.

Bei der Phenylverbindung beobachtet man als Peak mit der höchsten Masse ein trimeres en-freies Bruchstück, aus dem sich die CO-Gruppen schrittweise abspalten. Analog verhalten sich die dimeren und monomeren Spezies (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von $[R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ ($R = C_6H_5$, $n > 2$; $R = CH_3$, $n = 2$). Temperatur der Ionenquelle 200°C; Elektronenenergie 70 eV. (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %)

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3en]_n$}
1458/1460/1462/1464	36,5	$[(M/n - en)_3]^+$
1430/1432/1434/1436	4,4	$[(M/n - en)_3 - CO]^+$
1374/1376/1378/1380	2,9	$[(M/n - en)_3 - 3\ CO]^+$
1318/1320/1322/1324	55,2	$[(M/n - en)_3 - 5\ CO]^+$
1262/1264/1266/1268	5,9	$[(M/n - en)_3 - 7\ CO]^+$
1234/1236/1238/1240	2,8	$[(M/n - en)_3 - 8\ CO]^+$
1206/1208/1210/1212	29,8	$[(M/n - en)_3 - 9\ CO]^+$
972/974/976	12,6	$[(M/n - en)_2]^+$
916/918/920	51,4	$[(M/n - en)_2 - 2\ CO]^+$
888/890/892	17,9	$[(M/n - en)_2 - 3\ CO]^+$
860/862/864	3,3	$[(M/n - en)_2 - 4\ CO]^+$
832/834/836	39,5	$[(M/n - en)_2 - 5\ CO]^+$
804/806/808	60,4	$[(M/n - en)_2 - 6\ CO]^+$
486/488	74,6	$[M/n - en]^+$
458/460	25,3	$[M/n - en - CO]^+$
430/432	31,3	$[M/n - en - 2\ CO]^+$
402/404	100,0	$[M/n - en - 3\ CO]^+$
m/e	**I (%)**	**Zuordnung {M = $[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3en]_2$}**
666/668/670	0,5	$[M - 2\ en - CO - 2\ CH_3]^+$
638/640/642	0,5	$[M - 2\ en - 2\ CO - 2\ CH_3]^+$
610/612/614	0,3	$[M - 2\ en - 3\ CO - 2\ CH_3]^+$
582/584/586	1,0	$[M - 2\ en - 4\ CO - 2\ CH_3]^+$
422/424	84,1	$[M/2]^+$
394/396	68,2	$[M/2 - CO]^+$
366/368	86,0	$[M/2 - 2\ CO]^+$
362/364	15,8	$[M/2 - en]^+$
338/340	100,0	$[M/2 - 3\ CO]^+$

Im Massenspektrum von $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_2$ treten als Peaks mit höchster Masse nur Fragmente des dimeren Moleküls auf. Dagegen kann ein intaktes Monomeres beobachtet werden, welches zwischen der Abspaltung des zweiten und dritten CO-Moleküls en eliminiert (vgl. Tabelle 7).

2. Umsetzung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit 2,2'-Bipyridin

Setzt man die "ligandenfreien" Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit stöchiometrischen Mengen 2,2'-Bipyridin in Ether um, so wird bei dem Diphenylphosphinato-Komplex bei Raumtemperatur und im Falle der Dimethylphosphinato-Verbindung bei 100°C im Einschlußrohr ein bpy pro Rhenium aufgenommen:

$$[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n + n\ bpy \longrightarrow n\ [R_2P(O)ORe(CO)_3bpy] \quad (9)$$

Die in polaren Solventien löslichen gelben bpy-Komplexe, $[(CH_3)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ löst sich nur unter Zersetzung, zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit $[R_2P(O)ORe(CO_3)diphos]$[18,19], in dem diphos zwei- und der Phosphinat-Ligand einzähnig an das Rhenium gebunden sind. Ihre thermische Stabilität ist beachtlich, $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ schmilzt bei 234°C, $[(CH_3)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ zersetzt sich oberhalb 210°C ohne zu schmelzen. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Methylderivate thermisch etwas labiler sind als die Phenylverbindungen. Der monomere Charakter von $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ wird durch eine osmometrische Molmassebestimmung und durch

das Massenspektrum (vgl. Tabelle 8) bewiesen. Ausgehend vom Molekül-Peak werden schrittweise CO-Gruppen abgegeben. Hierauf folgt eine Fragmentierung des Phosphinat-Liganden. Ein besonders stabiles Bruchstück scheint der Re-bpy-Rest zu sein.

Das ^{31}P-{H}-PFT-NMR-Spektrum von $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ (in $CHCl_3$) zeigt bei δ = 22,6 ppm ein Signal, dessen Lage, ähnlich wie bei der entsprechenden diphos-Verbindung[18], für eine einzähnige Verknüpfung des Phosphinat-Liganden[49] spricht.

Tabelle 8. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$. Temperatur der Ionenquelle 190°C; Elektronenenergie 70 ev. (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %)

m/e	I (%)	Zuordnung {M = $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$}
642/644	18,7	$[M]^+$
614/616	79,8	$[M - CO]^+$
586/588	100,0	$[M - 2\ CO]^+$
558/560	91,9	$[M - 3\ CO]^+$
373/375	63,7	$[M - 3\ CO - P(C_6H_5)_2]^+$
357/359	29,5	$[M - 3\ CO - P(C_6H_5)_2 - O]^+$
341/343	9,3	$[M - 3\ CO - P(C_6H_5)_2 - 2\ O]^+$
278/280	20,8	$[M - 3\ CO - P(C_6H_5)_2 - 2\ O - C_5H_3]^+$

3. Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')1,2-diaminethan-N-Rhenium(I)-diphenylphosphinat

Eine asymmetrische Einheit besteht aus zwei Ionenpaaren A und B des Typs $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2P(C_6H_5)_2]$ (vgl. Abb. 3). Die Kationen enthalten je einen zwei- und einzähnig gebundenen 1,2-Diaminethan-Liganden. Nachdem die Abstände zwischen den an das Rhenium gebundenen Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen der $O_2P(C_6H_5)_2^-$-Anionen mit durchschnittlich 287 pm (vgl. Tab. 9) etwas kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien (290 pm[55]), ist die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen nicht auszuschließen, zumal hierfür auch die IR- und Raman-Spektren sprechen. Der kleinste eindeutig nicht wasserstoffbrückenbildende Abstand N(2)(Molekül B)-O(5)(Molekül A) ist mit 329 pm merklich größer. In den Phosphaten $(NH_4)_2HPO_4$[56] und $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3\ H_2O$[57] wurden N-H·····O-P-Brücken exakt nachgewiesen und ganz ähnliche N·····O-Abstände gefunden. In beiden Fällen beträgt der kürzeste Abstand derjenigen N·····O-Anordnung, welche an keiner Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, ca. 320 pm.

Die in den Kationen von A und B vorliegenden Chelatringe besitzen Twist-Konformation. Infolge des bemerkenswert kleinen N(3)-Re-N(4)-Winkels liegen die Atome C(6) und C(7) etwa 30 pm auf verschiedenen Seiten außerhalb der durch die Atome N(3), Re und N(4) gebildeten Ebene.

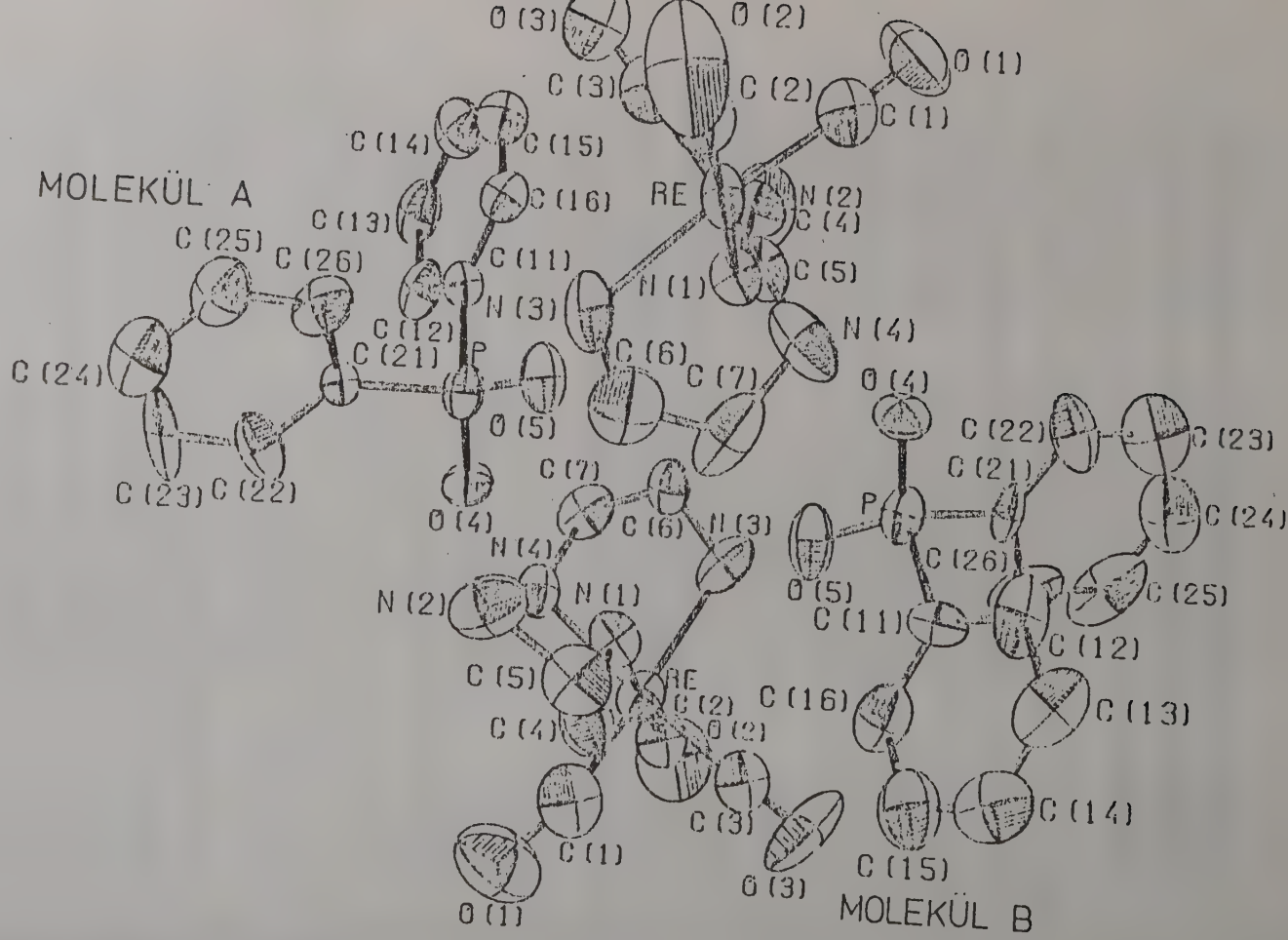

Abb. 3: ORTEP-Bild der beiden Ionenpaare [(OC)$_3$Re(en-N,N')(en-N)][O$_3$P(C$_6$H$_5$)$_3$]

Alle Re-N-Bindungen sind länger als die Summe der Kovalenzradien (198 pm[58,59]), innerhalb der Chelatringe jedoch etwas kürzer als diejenigen zu den einzähnig gebundenen en-Liganden.

Die innerhalb der Standardabweichungen gleich langen P-O-Bindungen in A und B liegen mit ca. 149 pm zwischen einer Einfach- und Doppelbindung[32,37,38,60,61]. In den Kationen von A und B besitzen die von je drei CO-Molekülen und Stickstoffatomen umgebenen Rheniumatome annähernd C_{3v}-Lokalsymmetrie. Viele solcher Komplexe mit facialer Anordnung der Liganden sind entlang der dreizähligen Achse gestreckt, entsprechend einer Aufweitung der 90°-Winkel zwischen gleichen und einer Verengung derselben zwischen verschiedenen Liganden[12,29]. Auch in der hier beschriebenen Verbindung findet man in dieser Weise verzerrte Koordinationspolyeder am Rhenium (vgl. Tabelle 9). Wie in anderen ähnlichen Komplexen[23] sind die O-P-O-Winkel in den Anionen von A und B auf Kosten der C-P-C-Winkel vergrößert. Alle anderen Winkel des Koordinationspolyeders am Phosphor weichen nicht mehr als 2° vom Tetraederwinkel ab.

Tabelle 9: Einige Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] von $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2P(C_6H_5)_2]$. Die Werte in Klammern sind die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atome	Abstand im Molekül A	Molekül B
Re-N(1)	224(2)	226(2)
Re-N(3)	224(2)	221(2)
Re-N(4)	215(3)	217(2)
P-O(4)	149(2)	149(2)
P-O(5)	150(2)	150(2)
P-C(11)	183(2)	182(2)
P-C(21)	183(2)	184(3)

Atome	Abstand
O(4B)..N(1A)	285
O(5A)..N(1A)	289
O(5A)..N(3A)	280
O(4B)..N(4A)	281
O(4A)..N(1B)	296
O(5B)..N(1B)	297
O(5B)..N(3B)	289
O(4A)..N(4B)	279

Winkel	Molekül A	Molekül B
N(3)-Re-N(1)	86,5(7)	84,3(7)
N(4)-Re-N(1)	80,6(8)	84,6(7)
N(4)-Re-N(3)	76,2(8)	77,1(7)
C(1)-Re-N(1)	92,6(12)	94,7(15)
C(1)-Re-N(3)	173,0(11)	178,4(13)
C(1)-Re-N(4)	96,8(11)	101,6(13)
C(2)-Re-N(1)	178,1(10)	178,6(10)
C(2)-Re-N(3)	92,2(10)	94,4(10)
C(2)-Re-N(4)	100,5(12)	94,5(11)
C(2)-Re-C(1)	88,8(14)	86,6(16)
C(3)-Re-N(1)	96,0(13)	92,6(11)

Winkel	Molekül A	Molekül
C(3)-Re-N(3)	100,0(11)	97,8(11
C(3)-Re-N(4)	174,9(13)	174,3(11
C(3)-Re-C(1)	87,0(14)	83,5(15
C(3)-Re-C(2)	82,8(15)	88,2(14
C(5)-P-O(4)	116,0(10)	117,6(10
C(11)-P-O(4)	111,1(10)	109,1(11
C(11)-P-O(5)	108,4(9)	109,0(10
C(21)-P-O(4)	109,5(8)	108,1(9)
C(21)-P-O(5)	108,8(9)	109,7(11
C(21)-P-O(11)	102,2(8)	102,2(9)

4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

In den IR- und Raman-Spektren der ionogenen und unpolaren 1,2-Diaminethan-Komplexe $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$ und $[R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ [R = C_6H_5 (n > 2), CH_3 (n = 2)] beobachtet man jeweils zwischen 3400 und 3300 sowie 3250 und 3050 cm^{-1} mehrere Banden, die auf NH_2-Valenzschwingungen unterschiedlich gebundener 1,2-Diaminethan-Liganden zurückzuführen sind. Die höherfrequenten Maxima entsprechen den Schwingungen der nicht koordinierten NH_2-Gruppe von en (vgl. Tabelle 10). Die sehr langwellig verschobenen, zum Teil bereits in den Bereich der aromatischen C-H-Valenzschwingungen fallenden NH_2-Banden lassen auf Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere in den ionogenen Komplexen, schließen. Die gegenüber den nicht koordinierten Anionen $(C_6H_5)_2PO_2^-$ und $(CH_3)_2PO_2^-$ [13] ebenfalls langwellig verschobenen antisymmetrischen und für R = CH_3 auch symmetrischen PO_2-Valenzschwingungen stehen hiermit im völligen Einklang. Auch die Röntgenstrukturanalyse von $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2P(C_6H_5)_2]$ deutet auf das Vorliegen von N-H·····O-P-Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Das Auffinden von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$ in den Diphenylphosphinato-Komplexen wird durch die in-plane C-H-Deformationsschwingungen und substituentenabhängigen Schwingungen der $P(C_6H_5)_2$-Gruppierung erschwert, Als Zuordnungshilfe dienten die bekannten Schwingungsspektren von monohalogenierten Benzolderivaten[21], insbesondere Chlorbenzol und von Phosphor-

Phenyl-Verbindungen[22], da Chlor und Phosphor vergleichbare Massen besitzen.

Die CO-Absorptionsbanden in den IR-Spektren der ionogenen Verbindungen (in Methanol) weisen auf cis-ständige $Re(CO_3)$-Gruppierungen mit lokaler C_{3v}-Symmetrie hin. Bedingt durch Kristalleffekte treten im festen Zustand in den IR- und Raman-Spektren drei bis fünf CO-Banden auf.

Die ReCO-Deformationsschwingungen liegen im erwarteten Bereich[54]. Für die Zuordnung von ReN- bzw. ReN_2-Valenzschwingungen dienten frühere spektroskopische Arbeiten über Metall-1,2-diaminethan-Komplexe[44-46]. Man findet sie zwischen 570 und 400 cm^{-1}, womit sie im Gebiet von Deformationsschwingungen des $(C_6H_5)_2PO_2^-$-Liganden und im Falle der nichtionogenen Verbindungen von $\nu(ReO_2)$ liegen.

Auf Grund der Massen- und IR-Spektren [Lage und Frequenzdifferenz von ν_{as}- und $\nu_s(PO_2)$] besitzen die nichtionogenen en-Komplexe für R = C_6H_5 eine oligomere und für R = CH_3 eine dimere Zusammensetzung, in denen die Phosphinat-Liganden jeweils zwei Rheniumatome verbrücken.

Im Gegensatz zu $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ konnte von $[(CH_3)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ kein Raman-Spektrum aufgenommen werden, da sich die Verbindung im Laserstrahl zersetzt.

Die IR- und Raman-Spektren der monomeren Tricarbonylverbindungen $[R_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$, welche man denjenigen von $[R_2P(O)ORe(CO)_3diphos]$[18] an die Seite stellen kann, sind im 5μ-Bereich durch jeweils 3 etwa gleich starke Banden terminaler CO-Valenzschwingungen charakterisiert. Die Intensitätsverteilung spricht für eine faciale Anordnung der

CO-Liganden. Auf Grund der Lage und erheblichen Frquenzdifferenz von ν(P=O) und ν(P-O) muß eine einzähnige Bindung der Phosphinat-Liganden an das Rhenium angenommen werden (vgl. Abb. 4).

Bei $(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy$ wurden in Anlehnung an frühere Untersuchungen auch die in-plane C-H-Deformationsschwingungen und die substituentenabhängige Schwingung $\nu_1[P(C_6H_5)_2]$ zugeordnet.

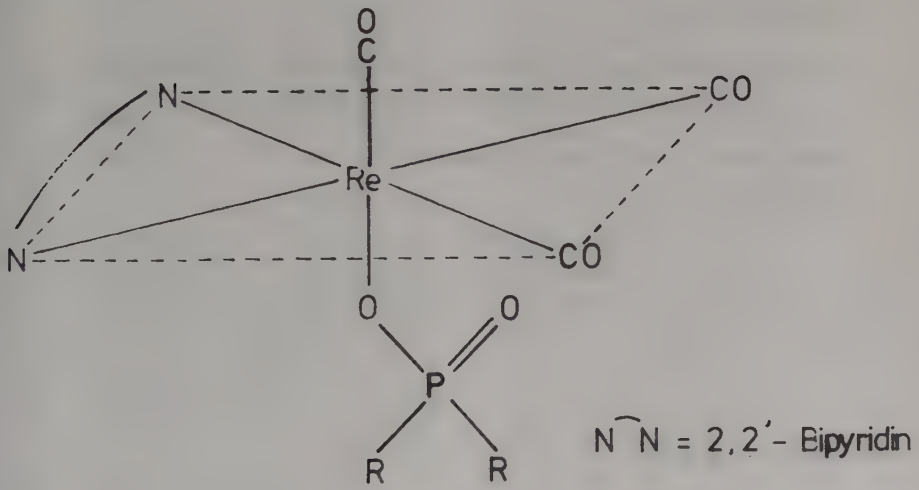

Abbildung 4: Strukturmodell der Komplexe
$[R_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ [R = C_6H_5, CH_3]

Die Re-CO-Deformationsschwingungen von $[(C_6H_5)_2(O)ORe(CO)_3bpy]$ findet man erwartungsgemäß zwischen 550 und 500 cm^{-1}. Im IR-Spektrum ließ sich aufgrund einer Arbeit von NAKAMOTO[43)]

auch $\nu(ReN_2)$ festlegen. Die Lage dieser Schwingungen hängt von der Elektronenkonfiguration des zentralen Metallatoms ab. Alle (oktaedrischen bzw. pseudooktaedrischen) Komplexe mit vollständig oder teilweise gefüllten bindenden t_{2g}-Orbitalen und leeren lockernden e_g-Orbitalen besitzen M-N-Valenzschwingungen zwischen 390 und 300 cm^{-1}, während andere Komplexe mit vollständig oder teilweise gefüllten e_g-Orbitalen ihre M-N-Valenzschwingungen im Bereich von 290 bis 180 cm^{-1} zeigen.

In Übereinstimmung mit der hier vorliegenden d^6-low-spin-Konfiguration für das Rhenium in $[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ findet man $\nu(ReN_2)$ im IR-Spektrum bei 301 cm^{-1} als schwache Absorption.

abelle 10. Einige Grundschwingungen in den IR- (4000-600 cm^{-1} in KBr, 600-300 cm^{-1} in Polyethylen) und Raman-Spektren (Festkörper) der Komplexe $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$, $[R_2PO_2(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ und $[R_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ [R = C_6H_5 (n > 2), CH_3 (n = 2)]

$Re(CO)_3en_2][(C_6H_5)_2PO_2]$		$[Re(CO)_3en_2][(CH_3)_2PO_2]$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3en]_n$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3en]_2$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
355 m	3354 ss	3405 ss	3396 ss	3350 s	3354 ss	3365 sch	$\nu_{as}(NH_2)$ (frei)
		3350 ss	3370 ss				
222 s	3313 s		3338 s		3336 ss		
			3302 ss	3330 sss	3322 ss-s	3315 ss	$\nu_s(NH_2)$ (frei
	3222 ss				3264 ss		$\nu_{as}(NH_2)$
180 sch	3179 ss	3160 sch		3210 m	3228 sss	3225 s	+ $\nu_s(NH_2)$ (geb.)
140 sch				3150 sch	3181 ss		+ ν(C-H)
080 st	3055 sst	3070 st	3093 m	3090 m	3146 ss	3110 m	aroma
				3070 sch	3056 sst		
018 st	2011 m	2018 st	2013 m-st	2020 st	2012 m	2018 st	ν(C-O)
916 st		1904 st	1908 st	1900 sst	1885 st	1878 sst	
			1903 sch				
906 st	1892 m-st	1878 sst	1877 m-st	1890 sch	1862 st	1825 sst	
889 sst	1889 m-st						
873 st	1884 st	1870 sch					
	1863 m						
030 m[a)]		2030 m[a)]					
910 sst		1912 sst					

Fortsetzung von Tabelle 10.

$Re(CO)_3en_2][(C_6H_5)_2PO_2]$		$[Re(CO)_3en_2][(CH_3)_2PO_2]$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3en]_n$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_34n]_2$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
601 m	1590 m-st	1625 m		1605 sch 1595 m	1590 st	1614 m 1594 m	$\delta_{as}(NH_2)$
186 st		1135 st	1124 sch			1148 st	$\nu_{as}(PO_2)$
	1178 s						
175 sch				1165 m-st	1181 s		
158 sch	1157 s				1157 s-m[d]		β(C-H)(a)
125 st	1125 m						β(C-H)(c), $\nu_1[P(C_6H_5)_2](q)$
				1128 st	1128 m		
165 sch							
158 m	1057 ss			1070 s 1055 s-m	1070 sss		β(C-H)(d)
139 m-st	1040 sch	1045 st	1049 m	1039 m	1041 s	1045 st	$\nu_s(PO_2)$
121 m-st	1028 s			1019 m-st	1029 s		β(C-H)(b)
101 s	1000 sst			999 m	1000 sst		Ring(p)

ortsetzung von Tabelle 10.

$Re(CO)_3en_2][(C_6H_5)_2PO_2]$		$[Re(CO)_3en_2][(CH_3)_2PO_2]$		$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3en]_n$		$[(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3en]_2$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
60 st		570 m		562 m-st			ν(ReN) + Def. $(C_6H_5)_2PO_2^-$
43 sch		539 m		538 m-st[c)]	535 st[c)]	535 m	δ(ReCO)
36 m-st	528 st	527 m		534 sch		523 m	
19 sch	519 st	506 s	516 st	519 s	513m-st	510 ss	
08 sch	504 sch		512 sch	507 ss			
			498 sch				
				500 sch	501 m	499 sch	$\nu(ReO_2)+\nu$(ReN)
						487 m	
						476 m-st	
				461 ss	470 ss	465 sch	
						430 m	
71 s		466 st	467 s				$\nu(ReN_2)$
60 s		430 st					

Fortsetzung von Tabelle 10.

$[(C_6H_5)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$		$[(CH_3)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$	Zuordnung
IR	Raman	IR	
2020 st-sst	2018 m	2025 st	
1895 sch	1919 st-sst	1912 st	ν(C-O)
1885 sst	1891 st	1895 sst	
2028 sst[a)]			
1927 sst			
1909 sst			
2026 sst[b)]		2027 sst[b)]	
1927 sst		1930 sst	
1901 sst		1901 sst	
1206 m		1187 st	
			ν(P=O)
1175 s	1181 s		
			β(C-H)(a)
1157 s	1163 s		
			β(C-H)(c)
1121 m-st	1122 s		
			$\nu_1[P(C_6H_5)_2]$ (q)
1069 s	1071 ss		
			β(C-H)(d)
1016 m-st	1017 ss	1035 st	
			ν(P=O) + β(C-H)(b)

Fortsetzung von Tabelle 10.

$[(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3bpy]$		Zuordnung
IR	Raman	
997 m	1001 m	Ring(p)
552 m	541 s	δ(ReCO)
537 m		
513 ss	515 st	
501 ss	503 m	
587 s-m	494 m	ν(ReO)
301 s		ν(ReN_2)

a) in CH_3OH; b) in $CHCl_3$; c) + ν(ReN); d) + $\nu_{as}(PO_2)$

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeine Vorbemerkungen

a. Arbeitsmethodik

Die Darstellung der Verbindungen $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)]$-$[O_2OR_2]$ ($R = C_6H_5$, CH_3) und $[(CH_3)_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ erfolgt in dickwandigen (2 mm) Einschlußrohren. Alle übrigen Umsetzungen sind in Schlenkgefäßen unter getrockneter N_2-Atmosphäre und Verwendung von getrockneten, N_2-gesättigten Lösungsmitteln, welche man über Molekularsieb (3-4 Å) aufbewahrt, durchgeführt worden. Zur Synthese der Solvens-Addukt-Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = THF, $(C_2H_5)_2O$] wurde $Re_2(CO)_{10}$ mit einer Quecksilber-Tauchlampe "TQ 150, Original HANAU" in einem modifizierten Schlenkgefäß mit N_2-Ansatz, Fritte und Ablaßhahn zusammen mit R_2PO_2H in THF bzw. Ether bestrahlt.

b. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$Re_2(CO)_{10}$ wird durch Hochdrucksynthese[62] hergestellt und durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

$(CH_3)_2PO_2H$ gewinnt man durch Oxidation von $[(CH_3)_2PS]_2$ [63] mit H_2O_2 in CCl_4 [63].

$(C_6H_5)_2PO_2H$ fällt beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von $(C_6H_5)_2PO_2Na$ an, welches aus einer Schmelzreaktion von Triphenylphosphanoxid mit NaOH hervorgeht[64].

Triphenylphosphan war ein Geschenk der BASF-Aktiengesellschaft. Triphenylarsan wurde durch Grignard-Reaktion aus C_6H_5Br und $AsCl_3$ erhalten[65] und aus Ethanol umkristallisiert.

Tricyclohexalphosphan ist durch Umsetzung von $C_6H_{11}MgBr$ (erhältlich aus $C_6H_{11}Br$ und Magnesium) mit PCl_3 in Ether zugänglich[66]. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Ethanol.

Pyridin und 1,2-Diaminethan sind über Natronlauge getrocknet und mehrfach destilliert worden.

c. Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffwerte erfolgte mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104 bzw. der Firma PERKIN ELMER, Modell 240. Zur Rhenium- und Phosphorbestimmung wurden die Verbindungen in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 und Ethylenglykol nach WURTZSCHMITT[67] aufgeschlossen. Phosphor und Rhenium wurden gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$ [68] bzw. Nitronperrhenat[69] ermittelt.

d. Bemerkungen zu den Messungen

Die ^1H- (int. Standard TMS) und ^{31}P-NMR- (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer der Firma BRUKER, Modell WP 80 (Meßfrequenz 32,291 MHz) vermessen. Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit den Spektrometern MS 9 AEI SCIENTIFIC

APPARATUS und VARIAN MAT 711 A; die Molmassebestimmung wurde mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER durchgeführt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein FOURIER-Transform-IR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell IFS 114 C und ein Gitterspektrometer der Firma BECKMAN, Modell IR 12. Die Raman-Spektren wurden mit einem CODERG-Spektrometer, Modell PH 1 mit SPECTRA PHYSICS Argon-Laser (Erregerlinie 514,5 nm; Energie: 80-300 mW) und COHERENT RADIATION Krypton-Laser (Erregerlinie 647,1 nm; Energie: 160-300 mW) aufgenommen.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind mit einem Universal-Digitalmeter DIGI 610 mit LF 610 E der Firma WTW durchgeführt worden.

Die Bestimmung der Kristallstrukturen erfolgte mit einem Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS (Graphitmonochromator, MoK_{α}-Strahlung). Bei den untersuchten Verbindungen $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2 \cdot 2\ THF$ und $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2P(C_6H_5)_2]$ wurden 2986 bzw. 3404 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen.

II. Darstellung der dimeren und oligomeren Solvens-Addukt-Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5; L = THF, Ether)

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')tetrahydrofuranrhenium(I)]

2,61 g (4,0 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ und 752 mg (8,0 mmol) $(CH_3)_2PO_2H$ werden in 150 ml THF bei 15°C unter Rühren solange bestrahlt (ca. 10 h), bis das berechnete Volumen (450 ml) Wasserstoff und Kohlenoxid freigesetzt ist. Nach dem raschen Filtrieren (D3) wird der farblose Niederschlag in 40 ml siedendem THF gelöst. Beim langsamen Abkühlen fällt der Komplex - wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt - mit zwei Molekülen Kristalltetrahydrofuran aus. Beim Trocknen im Vakuum wird das Kristall-THF unter Bildung des amorphen THF-Adduktes vollständig eliminiert. Ausbeute 2,2 g (63 %). Zers.-P. 205°C.

$C_{18}H_{28}O_{12}P_2Re_2$ (870,76) Ber. C 24,82 H 3,24 P 7,11 Re 42,76
Gef. C 24,62 H 3,32 P 6,80 Re 41,95

2. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-tetrahydrofuranrhenium(I)

2,61 g (4,0 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ und 1,74 g (8,0 mmol) $(C_6H_5)_2PO_2H$ werden in 150 ml THF analog II.1 umgesetzt. Nach dem Filtrieren (D3) wird der farblose Niederschlag dreimal mit 10 ml THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 3,5 g (78 %). Zers.-P. 208°C.

$C_{19}H_{18}O_6PRe$ (559,52) Ber. C 40,78 H 3,24 P 5,53 Re 33,27
Gef. C 40,43 H 3,25 P 5,90 Re 32,43

3. Darstellung von Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')rhenium(I)] aus Bis[tricarbonyl(diethylether)μ-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)]

2,61 g (4,0 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ und 752 mg (8,0 mmol) $(CH_3)_2PO_2H$ werden in 150 ml Ether entsprechend II.1 bestrahlt. Der blaßgelbe Niederschlag wird filtriert (D3) und mit kleinen Portionen kaltem Ether gewaschen. Sobald der Ether verdunstet ist, geht das zunächst gebildete Ether-Addukt in den solvensfreien Komplex $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ über[13]. Ausbeute 1,8 g (62 %). Zers.-P. 226°C.

$C_{10}H_{12}O_{10}P_2Re_2$ (762,54) Ber. C 16,53 H 1,66 P 8,52 Re 51,25
Gef. C 17,16 H 2,41 P 8,00 Re 49,90

4. Oligomeres Tricarbonyl(diethylether)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)

1,30 g (2,0 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ und 872 mg (4 mmol) $(C_6H_5)_2PO_2H$ werden in 150 ml Ether analog II.1. bestrahlt. Man filtriert rasch (D3), wäscht den farblosen Niederschlag dreimal mit 10 ml kaltem Ether und bewahrt ihn in Ether auf. Beim Einengen der Mutterlauge fällt weiteres Addukt an. Ausbeute 1,0 g (44,6 %).

$C_{19}H_{20}O_6ORe$ (561,53) Ber. C 40,64 H 3,59
Gef. C 40,43 H 3,36

5. Darstellung von Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')rhenium(I)[13] aus oligomerem Tricarbonyl(diethylether)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)

1,0 g (1,78/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(C_2H_5)_2O]_n$ wird im Hochvakuum unter Rühren 8 h auf 40°C erwärmt. Dabei wird der Ether vollständig abgespalten. Ausbeute 824 mg (95 %). ν(P-O) = 946 cm^{-1} (Lit.[19] 946 cm^{-1}).

III. Darstellung der dimeren und oligomeren Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (R = CH_3, C_6H_5)

a) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_{11})_3$] durch Addition von L an $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$

Mit Ausnahme der Reaktionen mit py und NH_3, welche man im Überschuß einsetzt, werden die Umsetzungen von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ mit $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ und $P(C_6H_{11})_3$ stöchiometrisch in ca. 40 ml Ether pro eingesetztem Komplex durchgeführt. Die Addition von NH_3 an $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ erfolgt in (30-40 ml) fl. NH_3. Die farblosen Verbindungen werden filtriert (D3), mehrmals mit 10 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

b) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = py, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$] aus $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und L

Eine Suspension von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ in ca. 40 ml Ether pro mmol eingesetztem Komplex wird bei 20°C mit stöchiometrischen Mengen des Liganden L (py im Überschuß) 12 h gerührt. Nach dem Filtrieren (D3) wäscht man den weißen Niederschlag mehrfach mit 10 ml Ether und trocknet ihn im Hochvakuum.

1. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')pyridinrhenium(I)]

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und py: Einwaage: 363 mg 0,5 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2Re(CO)_3]_2$ und 1 ml (19,1 mmol) py. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionszeit 3 h. Ausbeute 400 mg (90 %). Zers.-P. 240°C.

$C_{20}H_{22}N_2O_{10}P_2Re_2$ (884,74)

Ber. C 27,15 H 2,50 N 3,16 O 18,08 P 7,00 Re 42,09

a) Gef. C 27,12 H 2,40 N 2,96 O 18,74 Re 41,00

b) Gef. C 27,54 H 2,59 N 3,05 P 6,37

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und py: Einwaage: 435 mg (0,5 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und 1 ml (19,1 mmol) py. Ausbeute 380 mg (86 %).- Zers.-P. 240°C.

2. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-pyridinrhenium(I)

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und py: Einwaage: 488 mg (1,0/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und 1 ml (19,1 mmol) py. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionszeit 3 h. Ausbeute 520 mg (92 %).- Zers.-P. 250°C.

$C_{20}H_{15}NO_5PRe$ (566,51)

Ber. C 42,40 H 2,66 N 2,47 P 5,46

a) Gef. C 43,10 H 2,62 N 2,95 P 5,20

b) Gef. C 42,78 H 2,57 N 2,76 P 5,89

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und py: Einwaage: 560 mg (1,0/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und 1 ml (19,1 mmol) py. Ausbeute 500 mg (88 %).- Zers.-P. 250°C.

3. Bis[ammin(tricarbonyl)μ-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)]

Einwaage: 726 mg (1,0 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ in 30 ml fl. NH_3. Reaktionstemperatur -35°C, Reaktionsdauer 24 h. Ausbeute 680 mg (89 %).- Zers.-P. 230°C

$C_{10}H_{18}N_2O_{10}P_2Re_2$ (760,6)

Ber. C 15,79 H 2,38 N 3,68 O 21,03 P 8,14

Gef. C 15,79 H 2,58 N 3,99 O 21,87 P 7,61

4. Oligomeres Ammin(tricarbonyl)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)

Einwaage: 500 mg (1,02/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ in 40 ml fl. NH_3. Reaktionstemperatur -35°C, Reaktionsdauer 24 h. Ausbeute 490 mg (95 %).- Zers.-P. 220°C.

$C_{15}H_{13}NO_5PRe$ (504,44)

Ber. C 35,71 H 2,59 N 2,77 O 15,85 P 6,14 Re 36,91

Gef. C 35,48 H 2,46 N 2,91 O 16,53 P 6,76 Re 36,10

5. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')triphenylphosphanrhenium(I)]

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und $P(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 726 mg (1,0 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und 525 mg (2,0 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionszeit 3 h. Ausbeute 1,1 g (87 %).- Zers.-P. 220°C.

$C_{46}H_{42}O_{10}P_4Re_2$ (1251,12) Ber. C 44,16 H 3,38 P 9,90

a) Gef. C 43,99 H 3,36 P 10,50

b) Gef. C 43,93 H 3,31 P 10,23

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und $P(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 435 mg (0,5 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und 263 mg (1,0 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Ausbeute 580 mg (92 %).- Zers.-P. 220°C.

6. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-triphenylphosphanrhenium(I)

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und $P(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 488 mg (1,0/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und 263 mg (1,0 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionsdauer 3 h. Ausbeute 695 mg (93 %).- Zers.-P. 250°C.

$C_{33}H_{25}O_5P_2Re$ (749,70) Ber. C 52,86 H 3,36 P 8,26

a) Gef. C 52,95 H 3,24 P 8,06

b) Gef. C 52,71 H 3,23 P 7,72

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $P(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 230 mg (0,41/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und 108 mg (0,41 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Ausbeute 260 mg (84 %).- Zers.-P. 250°C.

7. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')triphenylarsanrhenium(I)]

a) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und $As(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 706 mg (0,97 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und 597 mg (1,95 mmol) $As(C_6H_5)_3$. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionsdauer 3 h. Ausbeute 1,2 g (89 %).- Zers.-P. 210°C.

$C_{46}H_{42}As_2O_{10}P_2Re_2$ (1339,0) Ber. C 41,26 H 3,16 Re 27,81

a) Gef. C 40,95 H 3,07 Re 27,23

b) Gef. C 41,85 H 3,30 Re 26,68

b) Aus $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ und $As(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 500 mg (0,57 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$

und 352 mg (1,15 mmol) $As(C_6H_5)_3$. Ausbeute 700 mg (91 %).- Zers.-P. 210°C.

8. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-triphenylarsanrhenium(I)

a) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und $As(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 630 mg (1,29/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und 395 mg (1,29 mmol) $As(C_6H_5)_3$. Reaktionstemperatur 20°C, Reaktionsdauer 3 h. Ausbeute 930 mg (91 %).- Zers.-P. 230°C.

$C_{33}H_{25}AsO_5PRe$ (793,65) Ber. C 49,94 H 3,17 O 10,08 Re 23,
a) Gef. C 49,29 H 3,50 O 11,04 Re 23,
b) Gef. C 49,64 H 3,54 Re 22,

b) Aus $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und $As(C_6H_5)_3$:

Einwaage: 375 mg (0,67/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ und 206 mg (0,67 mmol) $As(C_6H_5)_3$. Ausbeute 480 mg (90 %).- Zers.-P. 230°C.

9. Bis[tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')tricyclohexylphosphanrhenium(I)]

Einwaage: 385 mg (0,53 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ und 297 mg (1,06 mmol) $P(C_6H_{11})_3$. Reaktionstemperatur 40°C, Reaktionsdauer 14 h. Ausbeute 610 mg (98 %).- Zers.-P. 230°C.

$C_{46}H_{78}O_{10}P_4Re_2$ (1287,40) Ber. C 42,91 H 6,10 P 9,62
Gef. C 42,74 H 5,94 P 10,40

10. Oligomeres Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')-tricyclohexylphosphanrhenium(I)

Einwaage: 735 mg (1,5/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ und 421 mg (1,45 mmol) $P(C_6H_{11})_3$. Reaktionstemperatur 40°C, Reaktionsdauer 14 h. Ausbeute 815 mg (71 %).- Zers.-P. 240°C.

$C_{33}H_{43}O_5P_2Re$ (767,85) Ber. C 51,61 H 5,64 P 8,06 Re 24,24
Gef. C 51,38 H 5,45 P 8,90 Re 23,66

IV. Darstellung der ionogenen Komplexe $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$ (R = C_6H_5, CH_3)

1. Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')1,2-diaminethan-N-rhenium(I)-diphenylphosphinat

613 mg (1,25/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ werden im Einschlußrohr in 40 ml Ether suspendiert und mit 0,8 ml (19,4 mmol) en 24 h bei 110°C umgesetzt. Den farblosen, grobkristallinen Niederschlag filtriert man (D3), wäscht ihn vorsichtig mit dreimal 10 ml Ether und trocknet ihn im N_2-Strom. Ausbeute 716 mg (94 %).- Zers.-P. 258°C. Leitfähigkeit (CH_3OH, 20°C): V = 1160,3 l · mol^{-1}; μ = 39,68 $cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{19}H_{26}N_4O_5PRe$ (607,61)
Ber. C 37,56 H 4,30 N 9,22 O 13,16 P 5,09
Gef. C 37,56 H 4,72 N 10,47 O 12,23 P 5,35

2. Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N,N')1,2-diaminethan-N-rhenium(I)-dimethylphosphinat

Man setzt 507 mg (0,69 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ entsprechend IV.1. mit 0,8 ml (19,4 mmol) en um. Nach dem Filtrieren (D3) wird der feinkristalline Niederschlag vorsichtig dreimal mit 10 ml Ether gewaschen und im N_2-Strom getrocknet. Ausbeute 619 mg (92 %).- Zers.-P. 241°C.- Leitfähigkeit (CH_3OH, 20°C): $V = 1000\ l \cdot mol^{-1}$; $\mu = 52,5\ cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_9H_{22}N_4O_5PRe$ (483,47) Ber. C 22,35 H 4,58 N 11,58 P 6,40
Gef. C 22,35 H 4,45 N 10,91 P 7,30

V. Darstellung der oligomeren und dimeren Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ (R = C_6H_5, n > 2; R = CH_3, n = 2)

1. Oligomeres Tricarbonyl(1,2-diaminethan-N)μ-diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)

813 mg (1,66/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ werden in 60 ml Ether suspendiert und unter Rühren 3 h bei 20°C mit 1 ml (24,2 mmol) en umgesetzt. Danach filtriert man den farblosen Niederschlag (D3), wäscht mit dreimal 20 ml Ether nach und trocknet ihn im Hochvakuum. Ausbeute 813 mg (89 %).- Zers.-P. 236°C.

$C_{17}H_{18}N_2O_5PRe$ (547,51) Ber. C 37,29 H 3,31 N 5,11 P 5,65
Gef. C 37,48 H 3,45 N 4,94 P 5,27

2. Bis[tricarbonyl(1,2-diaminethan-N)μ-dimethylphosphinato-O,O'-rhenium(I)]

320 mg (0,44 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$ werden entsprechend V.1. mit 0,5 ml (12,1 mmol) en in 40 ml Ether umgesetzt. Ausbeute 311 mg (83 %).- Zers.-P. 225°C.

$C_7H_{14}N_2O_5PRe$ (423,37) Ber. C 19,85 H 3,33 N 6,61 P 7,31
Gef. C 20,20 H 3,31 N 7,18 P 6,73

VI. Darstellung der monomeren Komplexe $[R_2O(O)ORe(CO)_3bpy]$ (R = C_6H_5, CH_3)

1. 2,2'-Bipyridin(tricarbonyl)diphenylphosphinato-O-rhenium(I)

Eine Suspension von 507 mg (1,04/n mmol) $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3]_n$ in 40 ml Ether wird mit 163 mg (1,04 mmol) bpy versetzt und 3 h bei 20°C gerührt. Beim Einengen der gelben Reaktionslösung auf 10 ml fällt eine gelbe Verbindung aus, die in der Kälte rasch filtriert (D3), dreimal mit 10 ml n-Hexan gewaschen und aus heißem Chloroform umkristallisiert wird. Ausbeute 513 mg (76 %).- Schmp. 234°C.

$C_{25}H_{18}N_2O_5PRe$ (643,60) Ber. C 46,65 H 2,81 N 4,35 P 4,81
Gef. C 46,42 H 2,86 N 4,18 P 5,35
Molmasse 639 (osmometr. in $CHCl_3$)

2. 2,2'-Bipyridin(tricarbonyl)dimethylphosphinato-O-rhenium(I)

409 mg (0,56 mmol) $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3]_2$, suspendiert in 40 ml Ether, werden im Einschlußrohr bei 100°C 24 h mit 176 mg (1,12 mmol) bpy umgesetzt. Nach dem Abdampfen von Ether wird der gelbe Rückstand auf einer D3-Fritte dreimal mit 10 ml n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 510 mg (87 %).- Zers.-P. 210°C.

$C_{15}H_{14}N_2O_5PRe$ (519,46)

Ber. C 34,68 H 2,71 N 5,39 P 5,96 Re 35,84

Gef. C 33,23 H 2,69 N 5,18 P 6,55 Re 34,74

LITERATUR

1) J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. 71, 284 (1959).

2) E. LINDNER, R. GRIMMER und H. WEBER, J. Organomet. Chem. 23, 209 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 639 (1970).

3) E. LINDNER und R. GRIMMER, J. Organomet. Chem. 25, 493 (1970).

4) J.A. COHEN und F. BASOLO, Inorg. Chem. 3, 1641 (1964).

5) W. HIEBER und M. GSCHEIDMEIER, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).

6) E. LINDNER und H. WEBER, Z. Naturforsch. 24b, 1402 (1969).

7) E. LINDNER und R. GRIMMER, J. Organomet. Chem. 31, 249 (1971).

8) G. LA MONICA, S. CENINI, E. FORNI, M. MANASSERO und G. ALBANO, J. Organomet. Chem. 112, 297 (1976).

9) W.K. DEAN, G.L. SIMON, P.M. TREICHEL und L.F. DAHL, J. Organomet. Chem. 50, 193 (1973).

10) E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK, J. Organomet. Chem. 29, 283 (1971).

11) E. LINDNER und K.-M. MATEJCEK, J. Organomet. Chem. 34, 195 (1972).

12) G. THIELE, G. LIEHR und E. LINDNER, Chem. Ber. 107, 442 (1974).

13) H.-H. OETJEN, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Chem. Ber. 111, 2067 (1978).

14) W. HIEBER und W. ROHM, Chem. Ber. 102, 2787 (1969).

15) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, J. Organomet. Chem. 47, 133 (1973).

16) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, Z. Naturforsch. 28b, 113 (1973).

17) E. LINDNER und H.-M. EBINGER, Chem. Ber. 107, 442 (1972).

18) E. LINDNER und H.-H. OETJEN, Z. Naturforsch. 33b, 120 (1978).

19) H.-H. OETJEN, Dissertat., Univ. Tübingen 1977.

20) J. MÜLLER, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Schem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

21) D.H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 1350; J.R. SCHERER, Spektrochim. Acta 21, 321 (1965).

22) J. GOUBEAU und G. WENZEL, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 45, 31 (1965).

23) E. LINDNER, S. TRAD und S. HOEHNE, Z. Naturforsch. in Vorbereitung.

24) S. HOEHNE; Dissertat., Univ. Tübingen 1979.

25) G. MUNDING, B. SCHILLING, M. WEISHAUPT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 169 (1977).

26) N.I. GAPOTCHENKO, N.V. ALEKSEEV, N.E. KOLOBOVA, K.N. ANISIMOV, J.A. RONOVA und A. JOHANSSON, J. Organomet. Chem. 35, 319 (1972).

27) T.L. KHOTSYANOVA, S.I. KURZNETSOV, E.V. BRYUKHOVA und Yu. V. MAKAROV, J. Organomet. Chem. 88, 351 (1975).

28) C.M. LUKEHART und J.V. ZEILE, J. Am. Chem. Soc. 100, 2774 (1978).

29) J.L. ATWOOD, J.K. NEWELL, W.E. HUNTER, I. BERNAL, F. CALDERAZZO, I.P. NEVANI und D. VITALI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 1189.

30) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

31) U. MÜLLER, Chem. Ber. 110, 788 (1977).

32) F. GIORDANO und A. RIPAMONTI, Acta Crystallogr. 22, 678 (1967).

33) B.R. DAVIS und J.A. IBERS, Inorg. Chem. 10, 578 (1971).

34) E. KELLER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 111, 65 (1978).

35) S. HOEHNE, E. LINDNER und J.-P. GUMZ, Chem. Ber. 111, 3818 (1978).

36) D.W.J. CRUICKSHANK, Acta Crystallogr. 17, 677 (1964).

37) K. OLIE und F.C. MIJLHOFF, Acta Crystallogr., Sect. B 25, 974 (1969).

38) K. OLIE, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 1459 (1971).

39) G.W. SVETICH und C.N. CAUGHLAN, Acta Crystallogr. 19, 645 (1965).

40) J. STRÄHLE, U. WEIHER und K. DEHNICKE, Z. Naturforsch. 33b, 1347 (1978).

41) S. HOEHNE, H. LESIECKI, H.-D. EBERT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 32b, 707 (1977).

42) J.R. FERRARO, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York 1971.

43) K.NAKAMOTO, Angew. Chem. 84, 755 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 666 (1972).

44) D.P. POWELL und N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta 17, 68 (1961).

45) K. KRISHNAN und R.A. PLANE, Inorg. Chem. 5, 852 (1966).

46) G.W. WATT und D.S. KLETT, Inorg. Chem. 5, 1278 (1966).

47) N.F. CHAMBERLAIN, The Practice of NMR Spectroscopy, S. 137, Plenum Press, New York, London 1974.

48) loc. cit. 47) S. 183.

49) D.E. EDWARDS und J. MASHALSEA, J. Organomet. Chem. 96, C50 (1975).

50) E. LINDNER und H. BERKE, Z. Naturforsch. 27b, 767 (1972).

51) E. LINDNER und H. BERKE, J. Organomet. Chem. 39, 145 (1972).

52) E. LINDNER und H. BERKE, J. Organomet. Chem. 72, 197 (1974).

53) W. STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 730 (1964).

54) D.M. ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, 1. Aufl., S. 149, Edward Arnold Publishers London 1967.

55) loc. cit. 30) S. 249.

56) L. TENZER, B.C. FRAZER und R. PEPINSKY, Acta Crystallogr. 11, 505 (1958).

57) D. MOOTZ und H. WUNDERLICH, Acta Crystallogr., Sect. B 26, 1826 (1970).

58) loc. cit. 30) S. 217 und 245.

59) E. LINDNER, F. BOUACHIR, M. WEISHAUPT, S. HOEHNE und B. SCHILLING, Z. Anorg. Allg. Chem., im Erscheinen.

60) D. FENSKE, R. MATTES, J. LÖNS und K.F. TEBBE, Chem. Ber. 106, 1139 (1973).

61) L.K. TEMPLETON und D.H. TEMPLETON, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 1678 (1971).

62) H.C. KAUFMANN, Handbook of Organometallic Compounds, S. 1514, Van Nostrand Company Inc. Princeton 1961.

63) H. REINHARD, D. BIANCHI und D. MÖLLE, Chem. Ber. 90, 1656 (1957).

64) DAS. 1044813 (1957), Farbwerke Hoechst, Erf.: L. HORNER, H. HOFFMANN und H.G. WIPPEL; Chem. Abstr. 18283 b (1958).

65) P. PFEIFFER und H. PIETSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 4620 (1904).

66) K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. Anorg. Allg.Chem. 277, 258 (1954).

67) B. WURTZSCHMITT, Chemiker Zeitg. 74, 27 (1950).

68) G.-O. MÜLLER, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 7. Aufl., S. 360, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1967.

69) W. GEILMANN und A. VOIGT, Z. Anorg. Allg. Chem., 193, 311 (1930).

ZUSAMMENFASSUNG

In Fortsetzung früherer Untersuchungen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit dem Verhalten von Phosphinato-Komplexen des Rheniums in der formalen Oxidationsstufe +I gegenüber ein- und zweizähnigen Liganden. Im Vordergrund stand dabei die Frage, in welcher Weise der Phosphinat-Ligand an das Metall gebunden ist. Grundsätzlich zu erwarten sind monomere, dimere, oligomere oder ionogene Verbindungen mit einzähnigen oder zweizähnig chelatbildenden bzw. verbrückenden oder nichtkoordinierten Phosphinat-Liganden. Bezüglich der Reaktivität und der Strukturen konnten nicht nur Unterschiede in Abhängigkeit vom Organyl-Rest, sondern auch von der Art des Liganden gefunden werden.

So erhält man die stabilen Phosphinato-Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ [L = py, NH_3, $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_{11})_3$] durch Addition der Liganden L an die "ligandenfreien" Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (R = CH_3, C_6H_5) zwischen -35 und 40°C. Die Pyridin-, Triphenylphosphan- und Triphenylarsan-Komplexe bilden sich auch bei der Substitution von THF in den Verbindungen $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ durch py, $P(C_6H_5)_3$ und $As(C_6H_5)_3$ bei 20°C. Die THF- und die instabilen Ether-Addukte, welche man photochemisch aus Dirheniumdekacarbonyl und den Phosphinsäuren R_2PO_2H (R = CH_3, C_6H_5) darstellt, wandeln sich beim Erhitzen im Vakuum bzw. bei Raumtemperatur unter Abgabe von THF bzw. Ether in die "ligandenfreien Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ um. Bei 20°C reagieren die THF-Addukte $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3THF]_n$ mit flüssi-

gem Ammoniak zu den Ionenpaaren $[(OC)_3Re(NH_3)_3][O_2PR_2]$. Die Umsetzungen mit Ammoniak sind also stark temperaturabhängig.

Aufgrund der Massen- und Schwingungsspektren liegen die Dimethylphosphinato-Komplexe dimer und die Phenyl-Derivate oligomer vor. Die Rheniumatome sind jeweils über $R_2PO_2^-$-Liganden verbrückt (Phosphinato-O,O'). Für eine solche Verbrückung sprechen vor allem Lage und Frequenzdifferenz der antisymmetrischen und symmetrischen PO_2-Valenzschwingungen.

Im frisch bereiteten Zustand fällt das THF-Addukt $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF]_2$ kristallin mit zwei Molekülen Kristall-THF an. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und den Abmessungen a = 1434(2), b = 1043(1), c = 1208(1) pm und $\beta = 93{,}7(1)^{\circ}$; sie zeigt strukturelle Ähnlichkeiten mit $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_4]_2$. Der zentrosymmetrische Achtring der kristallographischen Symmetrie 2/m ist aus zwei $(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3THF$-Einheiten aufgebaut.

Auch die Reaktion der "ligandenfreien" Komplexe $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (R = CH_3, C_6H_5) mit dem zweizähnigen Liganden 1,2-Diaminethan (en) ist stark abhängig von der Temperatur. Arbeitet man bei 110°C im Einschlußrohr, so erhält man, wie im Falle von NH_3, die ionogenen Verbindungen $[(OC)_3Re(en\text{-}N,N')(en\text{-}N)][O_2PR_2]$, welche zwei unterschiedlich gebundene en-Liganden enthalten. Der Beweis hierfür wurde für R = C_6H_5 durch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raum-

gruppe $P2_1/c$ mit a = 913(1), b = 2293(3), c = 2308(4) pm und $\beta = 104,7(1)^{\circ}$ mit acht Ionenpaaren in der Elementarzelle. Eine asymmetrische Einheit besteht aus zwei Ionenpaaren. Die Kristallstrukturuntersuchungen und die Schwingungsspektren weisen darauf hin, daß starke N-H···O-P-Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Die Abstände zwischen den an das Rhenium gebundenen Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen der $O_2P(C_6H_5)_2^-$-Anionen sind mit durchschnittlich 287 pm etwas kleiner als die Summe der van der Waals-Radien. In den IR- und Raman-Spektren sind die N-H und P-O-Valenzschwingungen merklich langwellig verschoben.

Bei 20°C wird dagegen nur ein en pro Rhenium an $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ unter Bildung von $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ addiert. Da der en-Ligand hier nur einzähnig gebunden ist, sind diese Verbindungen strukturell den nichtionogenen NH_3-Komplexen an die Seite zu stellen. Nach den Massenspektren liegt $[\mu\text{-}(CH_3)_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_2$ dimer und $[\mu\text{-}(C_6H_5)_2PO_2Re(CO)_3(en\text{-}N)]_n$ oligomer vor. Die Schwingungsspektren sprechen für eine zweizähnige intermolekulare Verknüpfung der $R_2PO_2^-$-Liganden.
Durch Addition von 2,2'-Bipyridin (bpy) an $[\mu\text{-}R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ konnten schließlich die aufgrund der Schwingungs-Spektren als Phosphinato-O-Komplexe zu formulierenden monomeren Verbindungen $[R_2P(O)ORe(CO)_3bpy]$ synthetisiert werden.
Allgemein läßt sich somit feststellen, daß die zweizähnig intermolekular verbrückende Funktion des Phosphinat-Liganden in Carbonyl-Systemen des Rheniums das dominierende Ver-

knüpfungsprinzip darstellt. Stark nukleophile Liganden können dabei den Phosphinatrest entweder zu einer einzähnigen Verknüpfung dirigieren oder ihn aus der Koordinationssphäre des Rheniums ganz verdrängen.

LEBENSLAUF

Mohammed Sadek Trad

geboren am 9. August 1943 in El Kef, Tunesien

Schulbildung und Studium

1950-1960 Grundschule und Gymnasium in El Kef

1960-1962 Collège Sadiki in Tunis

Reifezeugnis dieser Schule am 30. Juni 1962

1962-1963 Studium der Sprachen an der Universität Tunis, dann Studium der deutschen Sprache in Deutschland.

Seit dem Wintersemester 64/65 Studium der Chemie an der Universität Tübingen.

Diplom-Vorexamen am 30. April 1968.

1968-1971 Tätigkeit als Laborant am Hormonlabor der Universitäts-Kinderklinik Tübingen.

Diplomarbeit von Oktober 1975 - Dezember 1976:
"Versuche zur Darstellung mehrkerniger Komplexverbindungen mit Metall-Phosphor-Schwefel-Metall-Bindung".

Die vorliegende Dissertation "Präparative, spektroskopische und kristallographische Untersuchungen an Phosphinato-Komplexen des Rheniums mit ein- und zweizähnigen Liganden" wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Eberhard-Karls-Universität Tübingen von Januar 1977 bis März 1979 angefertigt.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, J. Gelinek, G. Häfelinger, R. Hamm, W. Hevers, S. Kemmler-Sack, H. Kessler, G. Kortüm, W. Kraus, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer, F.F. Seelig, J. Strähle, H. Stegmann, E. Stumpp, H. Suhr, W. Zeil.